

Ecole doctorale "Science Pour l'Ingénieur et Microtechniques"
Université de Technologie de Belfort-Montbéliard

THÈSE

Présentée pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Technologie de Belfort-Montbéliard en
Matériaux

Par

Liwu HUANG

Élaboration, caractérisation et propriétés de stockage d'hydrogène électrochimique des alliages $\text{Mg}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.375$) et $\text{Mg}_{2-x}\text{Al}_x\text{Ni}$ ($x = 0, 0.25$) + 5 wt.% MWCNTs préparés par mécanosynthèse

Soutenance publique le 26 janvier 2012

Jury :

Monsieur Dominique PERREUX, Professeur des Universités, Université de Franche-Comté,
Président du jury

Monsieur Salim-Mourad CHERIF, Professeur des Universités, Université Paris 13,
Rapporteur

Monsieur Mieczyslaw JURCZYK, Professeur des Universités, Université de technologie de
Poznan (Pologne), Rapporteur

Monsieur Omar EL KEDIM, Maître de conférences HDR, Université de Technologie de
Belfort-Montbéliard, Directeur de thèse

Monsieur Daniel HISSEL, Professeur des Universités, Université de Franche-Comté,
Examineur

Monsieur David BASSIR, Maître de conférences HDR, Ministère des Affaires Etrangères et
Européennes, Consulat de France – Canton (Chine), Examineur

Remerciements

Ce travail a été effectué au sein du département Micro-Nano-Sciences & Systèmes de l'Institut de FEMTO-ST de Université de Technologie de Belfort-Montbéliard dans le cadre du programme UT-INSA-China Scholarship Council.

Je tiens tout d'abord à remercier Monsieur Omar EL KEDIM, directeur de cette thèse, pour m'avoir guidé lors de cette étude avec efficacité. Je le remercie pour sa disponibilité, sa patience et ses précieux conseils tout au long de ce travail de thèse.

Je voudrais également adresser mes remerciements à Monsieur Salim-Mourad CHERIF et à Monsieur Mieczyslaw JURCZYK qui ont bien voulu donner de leur temps en étant rapporteurs de ce mémoire.

Je remercie Monsieur Dominique PERREUX pour présider le jury de cette thèse. Je souhaite aussi remercier Monsieur David BASSIR et Monsieur Daniel HISSEL de m'avoir fait l'honneur de faire partie de mon jury de thèse.

Je remercie Madame Virginie MOUTARLIER, Monsieur Olivier RAPAUD et Monsieur Rémi Chassagnon respectivement pour leur aide lors des analyses de diffraction des rayons X, en microscopie électronique à balayage et en microscopie électronique en transmission.

Je remercie aussi Monsieur Marek Nowak et Monsieur Maciej Jarzebski pour leur aide pour les mesures des propriétés électrochimiques.

Enfin, je tiens particulièrement à exprimer ma profonde reconnaissance à mon père, ma mère, ma sœur, ma femme et ma fille pour leur soutien et leurs encouragements.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GÉNÉRALE.....	1
I. GÉNÉRALITÉS SUR LES MATÉRIAUX DE STOCKAGE D'HYDROGÈNE	4
I.1. Stockage de l'hydrogène.....	4
I.1.1. Le stockage sous pression	5
I.1.2. Le stockage liquide	6
I.1.3. Le stockage solide	7
I.2. Le système métal-hydrogène	8
I.3. Les propriétés thermodynamiques des systèmes intermétalliques Métal-Hydrogène.....	9
I.3.1. Synthèse des hydrures.....	9
I.3.2. Courbes isothermes PCT.....	10
I.3.2.1. Comportement idéal	10
I.3.2.2. Comportement réel.....	13
I.4. Le système binaire Mg-Ni	14
I.4.1. Le magnésium.....	14
I.4.2. Le nickel	15
I.4.3. Le diagramme de phases Mg-Ni	15
I.5. Propriétés structurales	16
I.6. Propriétés d'hydrogénation.....	16
I.7 Les accumulateurs Nickel Métal-Hydrure (Ni-MH).....	17
I.7.1 Généralités	17
I.7.2. Performances des accumulateurs	21
I.8. Revue bibliographique sur les effets de substitution de Mg et Ni par d'autres éléments dans le cas de l'alliage Mg_2Ni	22
II. LES TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES ET THÉORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITÉ. 24	
II.1. Méthode d'élaboration: la mécanosynthèse.....	24
II.1.1. Principe.....	24
II.1.2. Conditions d'élaboration	26
II.1.3. Cas des alliages $Mg_2Ni_{1-x}Mn_x$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.375$)	27

II.1.4. Cas des alliages $\text{Mg}_{2-x}\text{Al}_x\text{Ni}$ ($x = 0, 0.25$) avec ou sans 5% en masse de nanotubes de carbone multiparois (MWCNTs)	27
II.2. Méthodes de caractérisation	28
II.2.1. Diffraction des rayons X.....	28
II.2.2. Méthode d'analyse des profils des raies	28
II.2.3. Microscopie électronique à balayage.....	29
II.2.4. Microscopie électronique en transmission.....	29
II.3. Les mesures électrochimiques	29
II.4. Théorie de la fonctionnelle de la densité	30
III. RESULTATS EXPÉRIMENTAUX ET DISCUSSION	35
III.1. Cas des alliages $\text{Mg}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.375$) obtenus par mécanosynthèse.....	35
III.1.1. Etude structurale et morphologique.....	35
III.1.2. Caractérisations des propriétés de stockage d'hydrogène	41
III.1.3. Calcul des enthalpies de formation et analyse des structures électroniques par CASTEP	45
III.1.3.1. Les enthalpies de formation.....	45
III.1.3.2. Les structures électroniques	47
III.2. Cas des alliages $\text{Mg}_{2-x}\text{Al}_x\text{Ni}$ ($x = 0, 0.25$) avec ou sans 5% en masse de nanotubes de carbone multiparois (5 wt. % MWCNTs) obtenus par mécanosynthèse	51
III.2.1. Etude structurale et morphologique.....	51
III.2.2. Caractérisations des propriétés de stockage d'hydrogène	55
IV. CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES	58
BIBLIOGRAPHIE	62
ANNEXE 1	64
ANNEXE 2	65
ANNEXE 3	66
ANNEXE 4	67
ANNEXE 5	68

INTRODUCTION GÉNÉRALE

INTRODUCTION GÉNÉRALE

L'électricité est une forme d'énergie très pratique à utiliser, mais plutôt difficile à stocker en raison du manque de matériaux adéquats. Au niveau international, la diminution des énergies combustibles fossiles (charbon, pétrole, gaz) d'une part et l'utilisation des énergies renouvelables (hydraulique, biomasse, solaire, éolien, géothermie et marée motrice) d'autre part, stimulent la recherche de nouvelles technologies plus respectueuses de l'environnement et ouvrent la voie au développement de systèmes de stockage de l'électricité plus efficaces (piles à combustible et accumulateurs). Ces technologies nécessitent le développement de nouveaux matériaux, mieux adaptés aux fonctions recherchées, et font appel à des solutions totalement innovatrices, en particulier pour augmenter les performances et faire baisser les coûts.

La perspective du marché automobile (véhicules tout électrique ou hybrides) associée au développement des nouvelles technologies, ainsi que l'avènement des ordinateurs portables, des téléphones cellulaires, des caméscopes, des appareils photos numériques et des appareils médicaux ou industriels, ont entraîné la demande croissante d'une source d'alimentation fiable, puissante, à forte autonomie et rechargeable. Cette demande fut accompagnée, au cours des années, d'une modification importante des types d'accumulateurs utilisés.

Au début des années quatre-vingt-dix, principalement sous l'impulsion des constructeurs japonais d'équipement portables (caméscopes, ordinateurs, téléphones) et avec la croissance du marché de ces équipements, une nouvelle technologie moins polluante (accumulateur nickel-hydrure métallique, symbolisé Ni-MH) a émergé. Ces accumulateurs Ni-MH sont une alternative aux accumulateurs NiCd car ils ont une densité volumique supérieure de 25% et ne sont pas polluants pour l'environnement. Dans les accumulateurs NiMH, la matière active de l'électrode négative est un composé intermétallique qui absorbe l'hydrogène de façon réversible dans un domaine de pression et de température proche de l'ambiante.

L'hydrogène est l'un des éléments les plus abondants sur terre et sa combustion dans l'oxygène fournit une quantité de chaleur plus importante que les sources énergétiques conventionnelles. Par ailleurs, l'absence de carbone

permet d'éviter toute émission de CO_2 ce qui fait de l'hydrogène un vecteur d'énergie propre, renouvelable et hautement énergétique. Utilisable dans les Piles à Combustible, les moteurs à combustion interne ou encore les batteries Ni-MH, l'hydrogène a toutefois deux sérieux inconvénients qui doivent être résolus : la production en masse et le stockage.

Mon travail a concerné la problématique du stockage. Il s'effectue de nos jours (i) sous forme gazeuse (sous forte pression dans des bouteilles lourdes et volumineuses) ou (ii) sous forme liquide (impliquant des procédés coûteux de liquéfaction, un faible rendement énergétique, et un phénomène gênant d'évaporation ou boil-off). Dans ces deux cas, le stockage reste très dangereux, l'hydrogène gazeux étant hautement explosif en présence d'air (limite d'explosivité : 13 % en volume). Pour pallier ces inconvénients, le stockage à l'état solide est à l'étude depuis une quarantaine d'années. Certains matériaux sont susceptibles de réagir réversiblement avec l'hydrogène (i.e. la dangerosité est alors quasi nulle) et présentent des densités en hydrogène intéressantes (très bonnes capacités volumiques).

Les hydrures métalliques qui font l'objet de cette étude présentent des caractéristiques cinétiques et thermodynamiques compatibles avec de nombreuses applications pratiques.

Par ailleurs, du fait de leur grande capacité d'absorption de l'hydrogène (jusqu'à 7,6 wt. %), le magnésium et les alliages à base de magnésium sont considérés comme de bons candidats pour des applications de stockage de l'hydrogène, d'autant plus que le magnésium est un élément abondant et relativement bon marché. Cependant, les hydrures de composés à base de magnésium présentent des problèmes pratiques, puisque le magnésium ne réagit pas avec l'hydrogène à température ambiante, et la réaction d'hydrogénation est lente (plusieurs heures) à plus haute température. De plus, les grandeurs thermodynamiques d'hydrogénation du magnésium impliquent que la température d'équilibre est d'environ 280 °C pour une pression de plateau de 1 bar.

Parmi les différentes méthodes qui permettent d'améliorer les propriétés de stockage d'hydrogène de l'intermétallique Mg_2Ni : la substitution partielle des éléments et la mécanosynthèse.

Les alliages Mg_2Ni avec substitution du nickel et/ou du magnésium par

d'autres éléments chimiques tels que Mn, Al, Ti..., obtenus par mécanosynthèse, ont montré une amélioration importante des cinétiques d'absorption et de désorption, même à des températures relativement basses.

D'un point de vue expérimental, ce travail de thèse vise d'une part, à synthétiser les alliages $\text{Mg}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.375$) et les alliages $\text{Mg}_{2-x}\text{Al}_x\text{Ni}$ ($x = 0, 0.25$) avec ou sans nanotubes de carbone multiparois (MWCNTs) par mécanosynthèse et d'autre part, d'étudier les effets des substitutions/additions sur la composition et la microstructure des alliages Mg_2Ni afin d'améliorer leurs propriétés de stockage d'hydrogène.

D'un point de vue théorique, des études de simulation par CASTEP (Materials studio), qui est un programme de mécanique quantique qui utilise les premiers principes basés sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT), permettront de modéliser la structure des alliages synthétisés et ainsi de prédire ou de confirmer les résultats expérimentaux.

Dans ce mémoire, le premier chapitre est consacré aux généralités concernant les matériaux pour le stockage d'hydrogène. Le deuxième chapitre présente les techniques expérimentales d'élaboration et de caractérisation ainsi que la théorie de la fonctionnelle de la densité utilisées au cours de cette étude. Les résultats obtenus par les différentes techniques expérimentales et théoriques sont regroupés au chapitre trois. Dans certains cas, ils seront décrits avec précision dans le corps du document et dans d'autres, ils seront simplement rappelés en faisant référence à une discussion plus poussée déjà présentée dans des articles publiés, donnés en annexes. Le dernier chapitre regroupera les conclusions et perspectives de ces travaux de recherche.

CHAPITRE I
GÉNÉRALITÉS SUR LES
MATÉRIAUX DE STOCKAGE
D'HYDROGÈNE

CHAPITRE I : GÉNÉRALITÉS SUR LES MATÉRIAUX DE STOCKAGE D'HYDROGÈNE

Ce chapitre décrit des différents modes de stockage d'hydrogène, le système métal-hydrogène, les propriétés thermodynamiques des systèmes intermétalliques Métal-Hydrogène, le système binaire Mg-Ni, les propriétés structurales, les propriétés d'hydrogénation et les accumulateurs Nickel Métal-Hydrure [1-24]. La revue bibliographique sur les effets de substitution de Mg et Ni par d'autres éléments et l'addition des nanotubes de carbone multiparois (MWCNTs) dans le cas de l'alliage Mg_2Ni est présentée.

I.1. Stockage de l'hydrogène

Une fois produit, l'hydrogène, doit être stocké pour pouvoir ensuite être distribué. Le principal obstacle lié au stockage de l'hydrogène est lié au fait qu'il soit le plus léger élément du tableau périodique. L'hydrogène est l'élément qui contient le plus d'énergie d'un point de vue massique, mais le moins d'un point de vue volumique ($89 \text{ g d'H}_2/\text{m}^3$ à 273 K). Il peut être stocké de trois manières différentes : gazeux, liquide ou solide. Ces trois méthodes de stockage diffèrent par leurs densités volumiques et gravimétriques et aussi par leurs aspects sécuritaires et leurs coûts.

Les différents modes de stockage de l'hydrogène sont donc:

- sous pression (de 350 à 700 bars);
- liquéfié ($T \leq 20,4 \text{ K}$);
- solide : (i) dans des hydrures métalliques dans lesquels l'hydrogène est absorbé (chimisorption) ou (ii) dans des composés carbonés (i.e. charbon actif, nanofibres et nanotubes de carbone) dans lesquels l'hydrogène est adsorbé (physisorption).

La figure I.1 montre les capacités volumiques de stockage offertes par ces différentes méthodes. Cette figure met clairement en évidence la relative « faiblesse » du stockage sous pression et au contraire la relative « force » du stockage solide dans les hydrures métalliques. Toutefois, comme nous allons le voir par la suite, la simple considération de la capacité volumique n'est pas suffisante.

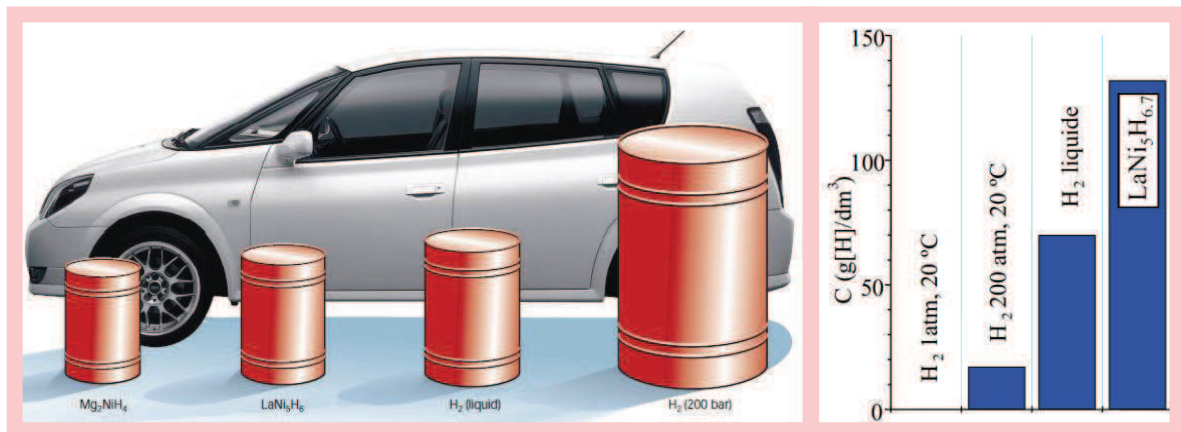


Fig. I.1 – Capacités volumiques des différents modes de stockage de l'hydrogène [1, 2].

I.1.1. Le stockage sous pression

Le stockage sous forme comprimée est le plus couramment utilisé actuellement. L'hydrogène est aujourd'hui stocké sous des pressions de 200 à 700 bars. Toutefois la compression de l'hydrogène est consommatrice d'énergie ($\approx 10\%$ de l'énergie de combustion de l'hydrogène).

L'hydrogène peut être stocké dans des petites bouteilles de 10 L et jusqu'à de grands réservoirs de 10 000 L. Les réservoirs doivent être conçus avec un métal résistant à la corrosion et aux sollicitations mécaniques.

A une température de 293 K, la densité de l'hydrogène à l'état gazeux est de : $0,0827 \text{ kg/m}^3$ sous une pression de 1 bar, $14,49 \text{ kg/m}^3$ sous une pression de 200 bars, $23,66 \text{ kg/m}^3$ sous une pression de 350 bars, de $38,60 \text{ kg/m}^3$ sous une pression de 700 bars. Ainsi, 1kg d'hydrogène (nécessaire pour faire 100 km avec une automobile) occupera un volume de 12091 L sous une pression d'un bar, de 69 L sous 200 bars, 42 L sous 350 bars et 25,75 L sous 700 bars! A titre de rappel, les 6 kg d'essence nécessaire pour effectuer 100 km occupent un volume de 8 L seulement.

L'intérêt de stocker l'hydrogène sous pression réside dans le fait que l'on possède une grande maîtrise de la technologie et que le remplissage est très rapide.

Dans le même temps, cette technique présente des inconvénients comme : (i) la faible densité volumétrique (conformément à la Fig.I.1), (ii) la nécessité de

concevoir des réservoirs résistants aux chocs et adaptables aux véhicules pour les applications embarquées. Enfin la technologie de tous les auxiliaires (les vannes, les capteurs, les détendeurs,...) doit être adaptée à ces hautes pressions. Notons toutefois que c'est ce mode de stockage qui est utilisé actuellement pour la plupart des démonstrations grand public.

I.1.2. Le stockage liquide

Pour cette méthode, l'hydrogène est refroidi à -253 °C et devient liquide ce qui lui confère une plus grande densité énergétique, comme le montre la Fig. I.1.

Toutefois, ce mode de stockage requiert une grande quantité d'énergie pour le refroidissement (25% de l'énergie de combustion de l'hydrogène). D'importants développements technologiques ont été réalisés pour maîtriser le stockage de l'hydrogène à une température aussi basse. En effet, l'hydrogène va se réchauffer ce qui aura pour effet d'augmenter la pression au dessus du liquide (pression de vapeur saturante). Afin de limiter cette surpression on crée une fuite dynamique (phénomène de « boil off »). Toutefois, cette fuite se traduit par une perte d'hydrogène qui est de l'ordre de 1 à 2% par jour (e.g. ainsi, un réservoir d'hydrogène liquide non utilisé pendant plus de deux mois sera vide sans avoir été consommé!).

Pour éviter les pertes thermiques par convection, le réservoir a une double paroi, avec entre les deux parois un espace contenant des super isolants ou de l'air liquide (l'un des meilleurs pouvoirs isolants). Les réservoirs sont en acier ou en matériaux composites pour réduire leur masse. La densité de l'hydrogène à l'état liquide à une température de 20 K et une pression de 1 bar est de $71,1\text{ kg/m}^3$ (i.e. 1 kg d'hydrogène occupe un volume de 13 L), ce qui est bien supérieure à celle de l'hydrogène gazeux sous pression.

Les avantages de ce mode de stockage de l'hydrogène sont : (i) le réservoir nécessite moins de place qu'un réservoir sous pression ; (ii) le remplissage est une technologie maîtrisée avec des stations services spécialisées existantes (e.g. développées avec l'aide de l'industrie spatiale qui est la principale utilisatrice d'hydrogène liquide). Les problèmes de la conservation de l'hydrogène liquide sont : (i) la nécessité d'utiliser des cryostats à forte isolation thermique, (ii) le phénomène de *boil-off* (évaporation par échauffement).

Notons enfin, que si la capacité volumique est 2 à 3 fois supérieure à celle de l'hydrogène gazeux, le volume total du réservoir (du fait des couches isolantes) sera presque similaire à celui d'un réservoir sous pression contenant la même quantité d'hydrogène.

I.1.3. Le stockage solide

L'hydrogène peut être stocké dans les hydrures métalliques, technique qui est déjà connue et utilisée. En effet, l'hydrogène peut réagir de manière réversible avec certains métaux et alliages. L'hydrogène réagit avec différents types de poudres métalliques ce qui crée un stockage solide à basse pression. Les hydrures métalliques ont une densité énergétique proche de celle de l'essence. Le stockage dans les hydrures fait appel à un réservoir rempli de certains métaux (V, Pd, Mg ...) ou de composés intermétalliques (AB_n avec en général A correspondant à des terres rares (La...), des alcalino-terreux (Mg...) ou des métaux de transition (Ti, Zr...) et B des métaux de transition (Fe, Ni, Cu...)) qui peuvent stocker des atomes d'hydrogène dans leurs réseaux métalliques et créer des liaisons chimiques. Il existe deux classes d'hydrures : les hydrures haute et basse température. La pression de dissociation est fonction de la température: pour des températures comprises entre 0 et 100°C, les pressions se situent entre 2 et 10 bars, mais elles atteignent 30 à 50 bars pour des températures plus élevées. La désorption a lieu à basse pression. L'hydrogène absorbé doit être le plus pur possible pour ne pas détériorer les propriétés absorbantes du matériau. Les densités énergétiques sont faibles pour les hydrures basse température (1,5MJ/kg), elles augmentent pour les hydrures haute température (4 MJ/kg).

Le pouvoir de stockage dans le cas des hydrures métalliques est souvent tel que la quantité d'hydrogène présente dans 1cm³ d'un hydrure peut dépasser celle présente dans 1cm³ d'hydrogène liquide. Le poids d'hydrogène adsorbé, exprimé en pourcentage du poids de l'alliage métallique ou métal adsorbant demeure inférieur à 7,6% (cas limite du magnésium pur). L'intérêt d'utiliser les hydrures métalliques pour stocker l'hydrogène est de minimiser le risque associé au stockage d'importantes quantités d'hydrogène. Cette méthode a comme autres avantages le fait que les pressions mises en jeu, à température ambiante, sont faibles et que l'hydrogène obtenu est très pur. Comme toutes les méthodes,

elle présente aussi quelques inconvénients: la densité énergétique est encore limitée (140 kg/m³), la cinétique de remplissage est lente à basse température, le coût est élevé pour certains métaux (V, Zr, terres rares). Le Tableau I.1 ci-dessous présente une comparaison des conditions d'hydruration de différents composés métalliques.

Tableau I.1 – Comparaison des conditions d'hydruration de différents composés métalliques [2].

Type	Alliages	Hydrure	Structure	Masse %	P, T
AB ₅	LaNi ₅	LaNi ₅ H ₆	<i>P6/mmm</i>	1.37	2 bar, 298K
AB ₂	ZrV ₂	ZrV ₂ H _{5.5}	<i>Fd3m</i>	3.01	10 ⁻⁸ bar, 323K
AB	FeTi	FeTiH ₂	<i>Pm3m</i>	1.89	5 bar, 303K
A ₂ B	Mg ₂ Ni	Mg ₂ NiH ₄	<i>P6222</i>	3.59	1 bar, 555K
Body-centred cubic	TiV ₂	TiV ₂ H ₄	BCC	2.6	10 bar, 313K

I.2. Le système métal-hydrogène

On peut classer les éléments du tableau périodique quant à la stabilité de leurs hydrures (voir Fig. I.2) :

- les éléments dits de type A, symbolisés en rouge, forment des hydrures très stables à température et pression ambiantes, et il faudrait une pression extrêmement faible et/ou une température élevée pour les désorber. Parmi les éléments de type A, on compte : les terres rares, les actinides, Sc, Y, Ti, Nb, Ta, Zr, Hf et dans une moindre mesure Mg.

- les éléments dits de type B (en bleu) n'absorbent pas l'hydrogène à température et pression ambiantes. Pour qu'ils absorbent, il faut appliquer des pressions énormes. Des éléments de type B sont entre autres: Mn, Fe, Co, Ni, Cr.

- le vanadium présente des propriétés particulières, puisqu'il absorbe dès les très basses pressions un atome d'hydrogène par atome de métal, et en absorbe un deuxième à des pressions proches de la pression atmosphérique. Le palladium absorbe également dans des conditions proches de l'ambiante.

On observe que des composés constitués d'un mélange d'éléments de types A et B ont des propriétés intermédiaires et peuvent, s'ils sont choisis judicieusement, absorber et désorber dans des conditions proches des conditions ambiantes. C'est le cas par exemple du LaNi₅.

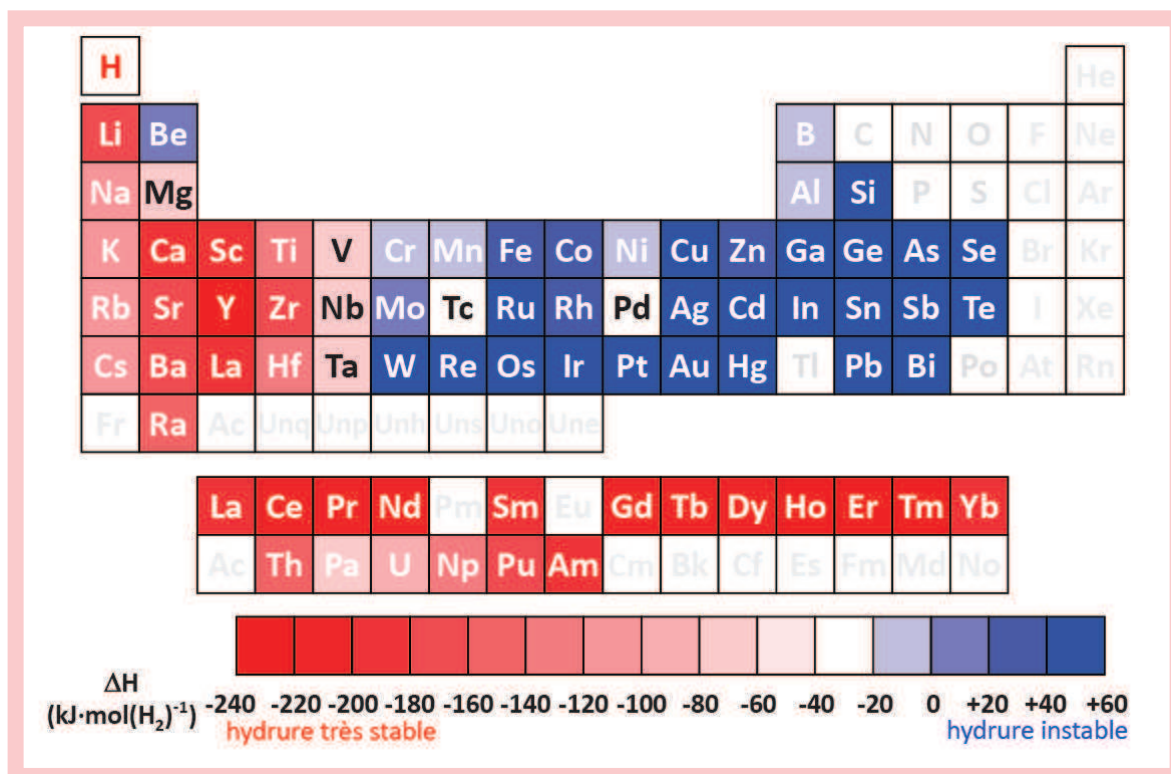


Fig. I.2 – Stabilité des hydrides d'éléments purs. Plus l'enthalpie de formation de l'hydride est négative, plus l'hydride est stable [3].

I.3. Les propriétés thermodynamiques des systèmes intermétalliques Métal-Hydrogène

I.3.1. Synthèse des hydrides

Le processus d'hydruration en réaction solide-gaz peut être décrit par quatre étapes réversibles :

(a) L'adsorption des molécules d'hydrogène gazeux à la surface du composé:



(b) La dissociation de l'hydrogène adsorbé donne deux atomes adsorbés:



(c) L'absorption des atomes d'hydrogène dans le composé :



(d) La diffusion de l'hydrogène dans le composé. La formation de l'hydrure est un processus exothermique dont la réaction globale est la suivante :



où ΔQ représente la chaleur dégagée lors de l'absorption d'hydrogène.

Lors de cette absorption, une augmentation du volume de maille ($\Delta V/V$) de 15 à 30 % suivant l'hydrure est observée. Cette forte expansion provoque la pulvérisation du composé massif jusqu'à une granulométrie de l'ordre du micromètre après quelques cycles d'absorption/désorption. Ce phénomène est appelé décrépitation.

La taille des grains d'alliages diminue en fonction du nombre de cycles puis se stabilise. En réaction solide-gaz ce phénomène de décrépitation permet d'augmenter la surface active ce qui augmente la vitesse d'absorption d'hydrogène.

I.3.2. Courbes isothermes PCT

I.3.2.1. Comportement idéal

Les propriétés thermodynamiques des hydrures sont généralement obtenues en mesurant la pression d'hydrogène en fonction de la quantité d'hydrogène absorbée à une température donnée. Une courbe pression-composition (ou isotherme) est alors obtenue à une température donnée (Fig. I.3).

La courbe isotherme peut être décrite en trois parties :

a) Formation de la solution solide α

Pour de faibles concentrations d'hydrogène, les atomes s'insèrent dans le réseau métallique. Une solution solide appelée phase α est alors formée selon la réaction suivante :



La pression d'hydrogène est alors fortement dépendante de la concentration. D'après la loi de Gibbs, la variance V du système est donnée par :

$$v = c + n - \varphi \quad (I-6)$$

avec :

- c le nombre de constituants indépendants, c'est-à-dire la différence entre le nombre de constituants et le nombre d'équations chimiques qui les lient ;
- n le nombre de facteurs (variables intensives) dont dépend l'équilibre, ici $n = 2$ (pression et température) ;
- φ le nombre de phases.

Dans cette partie de la courbe, deux constituants coexistent (l'hydrogène et le composé intermétallique), aucune constante d'équilibre ne lie les phases, et deux phases sont en présence (gaz et solide). La variance du système est donc égale à deux. A température constante, la pression varie avec la concentration d'hydrogène.

b) Formation de la phase hydrure β

Lorsque la limite de solubilité de l'hydrogène dans le métal est atteinte (x), tout nouvel apport d'hydrogène sert à la formation de la phase hydrure β . La phase α disparaît au profit de la phase β selon la réaction :



Dans cette partie de la courbe, les deux phases α et β coexistent. Dans ce cas, trois espèces chimiques reliées par une équation ($c = 2$) ainsi que trois phases sont en présence ($\varphi = 3$).

La variance du système étant égale à un, à température constante la réaction ne peut se produire qu'à une pression donnée. Cette pression, dite pression de plateau, reste inchangée tant que la réaction n'est pas complète d'où l'apparition d'un plateau.

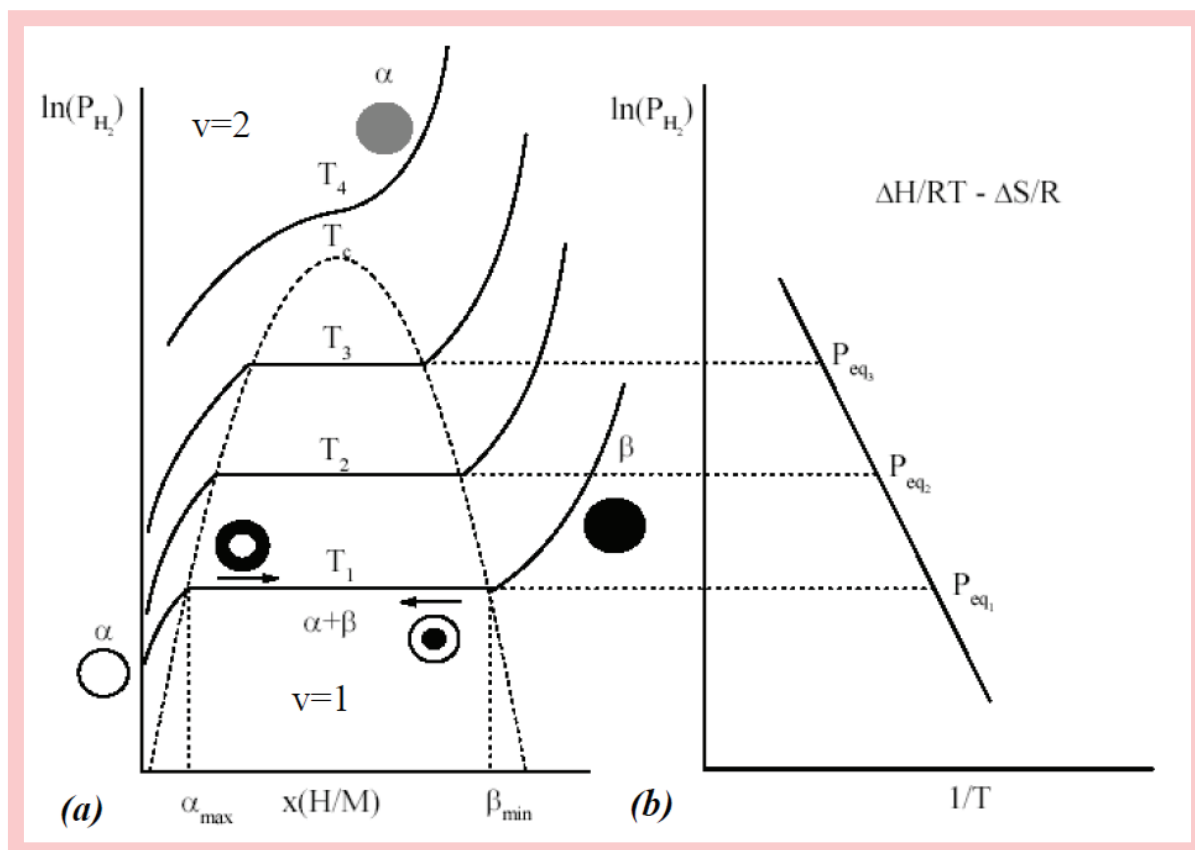


Fig. I.3 – (a) Courbes Pression-Composition-Température pour des températures croissantes ($T_1 < T_2 < T_3 < T_c < T_4$). T_c représente la température critique au-delà de laquelle le domaine de non-miscibilité n'existe plus. (b) Représentation de la décroissance du logarithme de la pression d'hydrogène en fonction de l'inverse de la température relative à la loi de Van't Hoff.

c) Dissolution de l'hydrogène dans la phase β

Lorsque la phase α a été totalement convertie en phase β , celle-ci continue de s'enrichir en hydrogène quand la pression augmente. La variance du système étant de nouveau égale à deux ($c = 1 + 2 - 1 = 2$), la pression varie avec la concentration d'hydrogène.

La Fig. I-3 (a) montre l'évolution de la pression d'équilibre de l'hydrure en fonction de la température. On constate qu'elle augmente avec la température, alors que la largeur du plateau diminue jusqu'à une température critique T_c . Au-delà de cette température T_c , le domaine de non-miscibilité n'existe plus et une solution solide continue d'hydrogène est observée pour le composé intermétallique.

D'après la loi de Van't Hoff, la pression de plateau est reliée à la température par :

$$\ln(P_{H_2}) = \Delta H/RT - \Delta S/R \quad (I-8)$$

où ΔH et ΔS représentent les changements d'enthalpie et d'entropie lors de la transformation α/β . En considérant que ΔH et ΔS sont constants dans la gamme de température étudiée, il est possible de déterminer leur valeur par la mesure des isothermes à différentes températures.

I.3.2.2. Comportement réel

Les courbes isothermes décrites précédemment sont idéales. En fait, la majorité des composés intermétalliques qui forment des hydrures présentent des courbes isothermes dont le plateau est incliné et un décalage entre les courbes d'absorption et de désorption est observé (phénomène d'hystérésis).

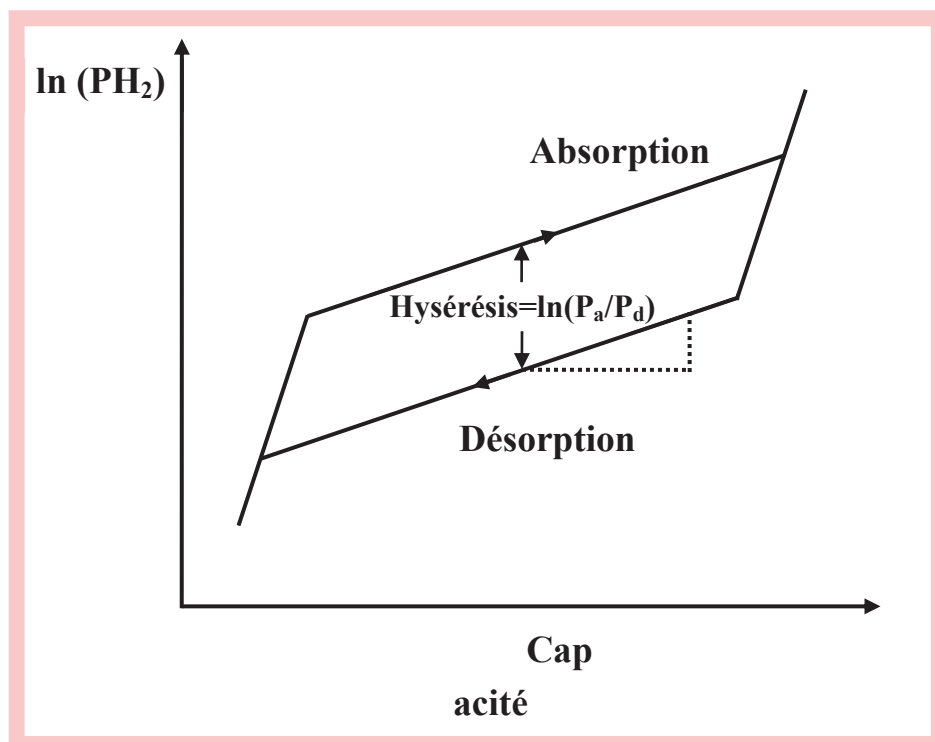


Fig. I.4 – Représentation schématique des courbes isothermes d'absorption et de désorption présentant une hystérésis et une inclinaison de plateau.

La Fig. I.4 montre une courbe isotherme schématisant un comportement réel. L'inclinaison du plateau est en général expliquée par une inhomogénéité de composition du composé intermétallique. En effet, le plateau d'un composé non recuit est généralement plus incliné que celui du même composé après recuit [5]. Le phénomène d'hystérésis se manifeste par la non superposition des courbes isothermes d'absorption et de désorption. L'hystérésis est expliquée par les contraintes générées lors de l'insertion et la désinsertion de l'hydrogène [6]. La pression d'équilibre de désorption (P_d) est inférieure à la pression d'équilibre d'absorption (P_a). Cela est généralement attribué à l'excès d'énergie nécessaire pour accommoder les contraintes associées à l'expansion de volume lors de la formation de l'hydruure [7, 8]. L'hystérésis peut être exprimée par la différence d'énergie libre ΔG :

$$\Delta G_{H_2}(\text{hyst}) = RT \ln(P_a/P_d) \quad (\text{I-9})$$

I.4. Le système binaire Mg-Ni

I.4.1. Le magnésium

Le magnésium est l'élément chimique numéro 12, sa masse atomique est de 24.31 g.mol^{-1} . Son point de fusion est à 650°C et sa pression de vapeur saturante est à 1105°C sous 1 atm.

Du fait de leur grande capacité d'absorption de l'hydrogène (jusqu'à 7,6 wt. %), le magnésium et les alliages à base de magnésium sont considérés comme de bons candidats pour des applications de stockage de l'hydrogène, d'autant plus que le magnésium est un élément abondant et relativement bon marché. Cependant, les hydruures de composés à base de magnésium présentent des problèmes pratiques, puisque le magnésium ne réagit pas avec l'hydrogène à température ambiante, et la réaction d'hydrogénation est lente (plusieurs heures) à plus haute température. De plus, les grandeurs thermodynamiques d'hydrogénation du magnésium impliquent que la température d'équilibre est d'environ 280°C pour une pression de plateau de 1 bar.

I.4.2. Le nickel

Le nickel est l'élément chimique numéro 28, sa masse atomique est de 58.70 g.mol^{-1} . Son point de fusion est à 1453°C . Le nickel est un métal de transition, il cristallise sous deux structures cristallographiques :

- une structure cubique à faces centrées stable jusqu'à la température de fusion $T_F = 1450^\circ\text{C}$. Cette phase, de paramètre de maille $a_{\text{Ni}} = 0.352 \text{ nm}$ et de groupe d'espace $Fm-3m$, est ferromagnétique à température ambiante et devient paramagnétique au-dessus de la température de Curie $T_c = 368^\circ\text{C}$.

- une phase de structure hexagonale compacte (hcp) de groupe d'espace $P6_3/mmc$. Cette phase qui n'existe pas dans la nature apparaît à une température qui varie entre 220 et 440°C selon la vitesse de chauffage. Les paramètres de maille de cette phase sont : $a = 0.2622 \text{ nm}$ et $c = 0.4321 \text{ nm}$. Le rapport c/a du Ni hcp est égal à 1.729 , il est 6% plus élevé que la valeur idéale de 1.633 d'une structure hexagonale compacte.

I.4.3. Le diagramme de phases Mg-Ni

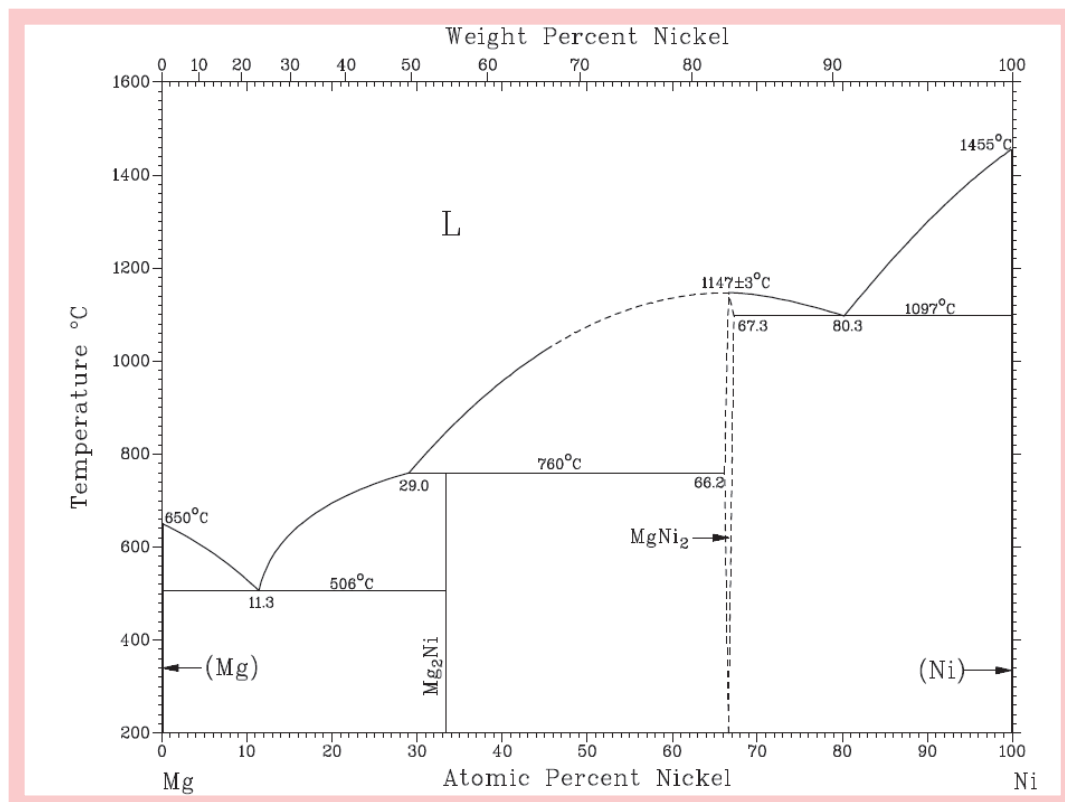


Fig. I.5 – Diagramme de phase du système binaire Mg-Ni [10].

La Fig. I.5 montre le diagramme de phases Mg-Ni. Seulement deux composés se forment dans le système binaire Mg-Ni, le premier Mg_2Ni est obtenu à partir d'une réaction péritectique, et le deuxième est un composé congruent $MgNi_2$. Les principales réactions (eutectique et péritectique) sont décrites ci-dessous :

à $T=506\text{ °C}$, $L \rightarrow Mg + Mg_2Ni$, réaction eutectique (1)

à $T=760\text{ °C}$, $L + MgNi_2 \rightarrow Mg_2Ni$, réaction péritectique (2)

à $T=1097\text{ °C}$, $L \rightarrow MgNi_2 + Ni$, réaction eutectique (3)

I.5. Propriétés structurales

Les propriétés structurales des composés du système binaire Mg-Ni sont regroupées dans le Tableau I.2. Les deux composés formés Mg_2Ni et $MgNi_2$ cristallisent sous la forme hexagonale mais dans des groupes d'espace différents : $P6_222$ et $P6_3/mmc$ respectivement.

Tableau I.2 – Paramètres de maille et groupe d'espace des phases du système binaire Mg-Ni [11]

Phase	Mg	Mg_2Ni	$MgNi_2$	Ni
Groupe d'espace	$P6_3/mmc$	$P6_222$	$P6_3/mmc$	$Fm-3m$
	hexagonal	hexagonal	hexagonal	cubique
Paramètre de maille (Å)	$a=3.2094$ $c=5.2105$	$a=5.208$ $c=13.243$	$a=4.815$ $c=15.80$	$a=3.5238$

I.6. Propriétés d'hydrogénation

Reilly et al. [12] ont montré en 1968 que le composé intermétallique Mg_2Ni pouvait former un hydrure Mg_2NiH_4 . Cet intermétallique peut donc stocker 3.6 % en masse d'hydrogène. La réversibilité de la réaction se fait à plus basse température (environ 280 °C) que pour l'hydrure MgH_2 ($T>350\text{ °C}$). Par conséquent, ce composé est intéressant pour le stockage de l'hydrogène. La structure de l'hydrure Mg_2NiH_4 a été étudiée [13]. Il apparaît vers 230 °C une

transition entre la phase monoclinique (basse température) et la phase cubique (haute température).

Le Tableau I.3 regroupe les propriétés d'hydrogénation des composés du système binaire Mg-Ni. Des deux composés intermétalliques du système Mg-Ni, le composé MgNi_2 ne réagit pas avec l'hydrogène, pour des pressions supérieures à 3.0 MPa et à des températures supérieures à 350 °C. Par contre le composé Mg_2Ni réagit rapidement avec l'hydrogène à 2.1 MPa et à 325 °C [12].

Tableau I.3 – Propriétés d'hydrogénation des composés du système binaire Mg-Ni [14].

Composés	Capacité (H/u.f.) (P_{H_2} (MPa), T (°C))	H/M
Mg	2	2
Mg_2Ni	4 (1.0, 200)	1.33
MgNi_2	-	-
Ni	0.8 ($6 \cdot 10^{-2}$, 250)	0.8

I.7 Les accumulateurs Nickel Métal-Hydrure (Ni-MH)

I.7.1 Généralités

Les hydrures métalliques peuvent être utilisés comme électrodes négatives dans des batteries Ni-MH. Ces batteries sont communément appelées piles rechargeables. Bien que moins puissantes que les batteries Li-ion [20, 21], ces accumulateurs peuvent prendre des allures classiques (AA, LR6,...). La Fig. I.6 montre 4 piles de format AA d'une capacité de 2500 mAh.



Fig. I.6 – Accumulateurs Ni-MH de format AA.

Un accumulateur est un système électrochimique réversible qui permet de produire et stocker de l'énergie électrique à partir de deux réactions électrochimiques réalisées sur deux électrodes plongées dans une solution appelée électrolyte. Les réactions chimiques mises en jeu sont des réactions d'oxydation et de réduction.

Un accumulateur NiMH (Fig. I.7) est composé d'une électrode positive à base d'hydroxyde de nickel et d'une électrode négative constituée d'un composé intermétallique hydrurable. Ces deux électrodes sont isolées électriquement l'une de l'autre par un séparateur afin d'éviter la mise en court circuit du système. L'électrolyte utilisé est de la potasse concentrée (KOH 6M) [22, 23].

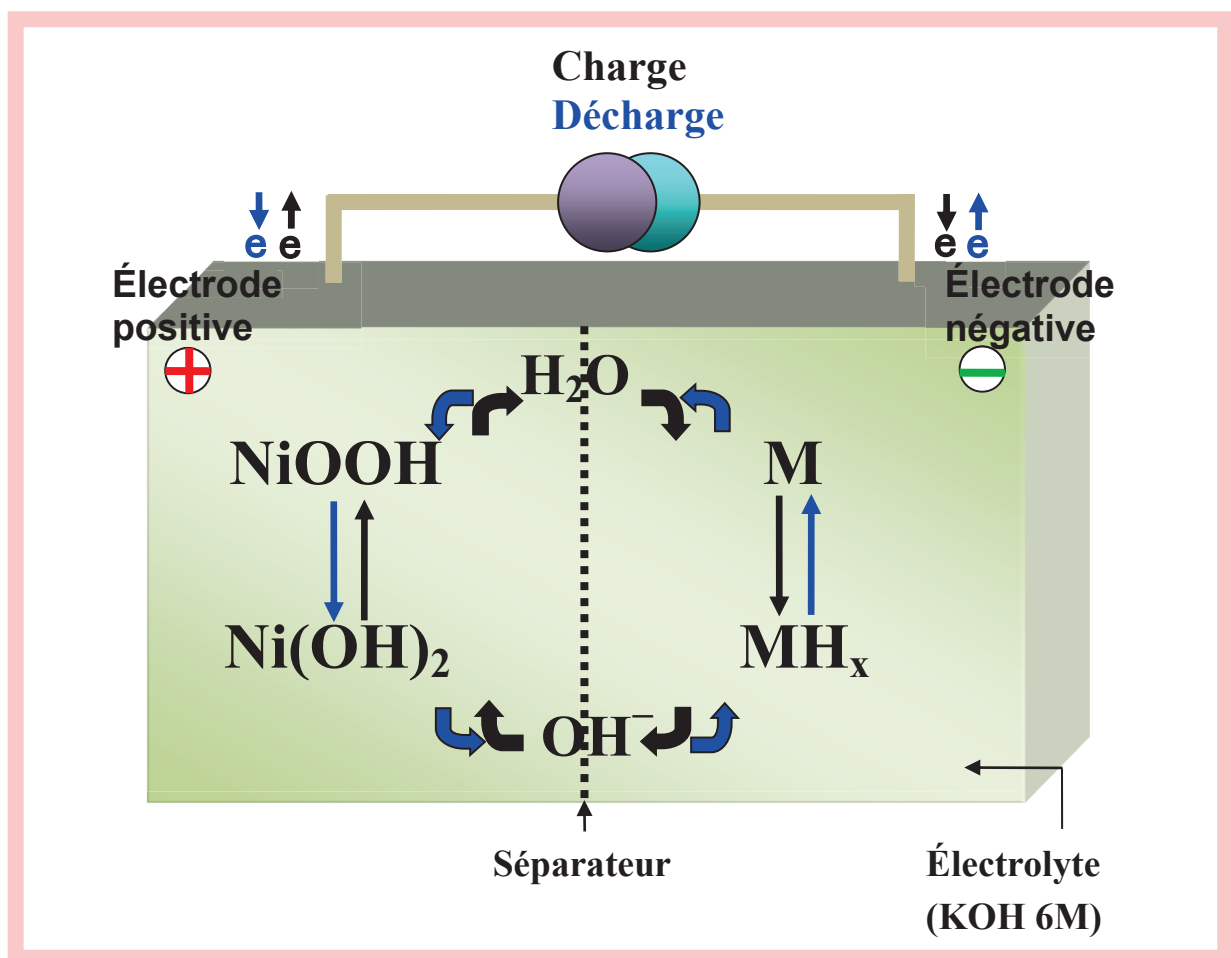


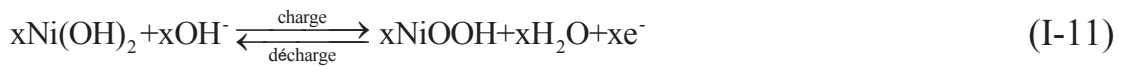
Fig. I.7 – Représentation schématique d'une batterie Ni-MH.

L'électrolyte KOH et l'électrode positive $\text{NiOOH}/\text{Ni(OH)}_2$ sont deux constituants identiques dans la conception des accumulateurs NiCd et NiMH. Par ailleurs, le potentiel d'équilibre du couple hydrure métallique/composé intermétallique qui est d'environ $-0,8 \text{ V}$ à $\text{pH} = 14$ par rapport à l'électrode

normale à hydrogène (ENH), est proche de celui du couple Cd/Cd(OH)₂ ($E^\circ = -0,809 \text{ V}$ à pH = 14 Vs ENH). Ces similitudes ont donc facilité le remplacement du Cd par un composé intermétallique comme matière active de l'électrode négative. De plus, si la pression de dissociation de l'hydrure est inférieure à 1 atm, ces électrodes ne s'autodéchargent pas dans l'électrolyte car :

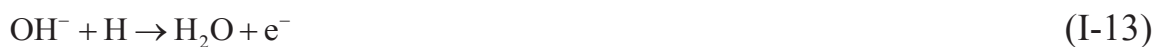
$$E^\circ(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) = -0,828 \text{ V vs ENH} < E^\circ(\text{Cd}(\text{OH})_2/\text{Cd}) \approx E^\circ(\text{M}/\text{MH}_x) \quad (\text{I-10})$$

Le potentiel d'équilibre du couple NiOOH/Ni(OH)₂ étant de + 0,49 V Vs ENH, le potentiel théorique de l'accumulateur est donc de 1,3 V. Les principales réactions électrochimiques qui ont lieu entre les deux électrodes à la charge et à la décharge peuvent être écrites par :



Pendant la charge, on assiste à l'électrode positive à l'oxydation de l'espèce Ni(OH)₂ (le nickel passe d'un degré d'oxydation +II à un degré d'oxydation +III) et à l'électrode négative à la réduction de l'eau. C'est la réduction de l'eau qui produit l'hydrogène qui est ensuite absorbé par le composé intermétallique. Par ailleurs, l'absorption de cet atome correspond au stockage d'un électron dans l'électrode négative.

Pendant la décharge, les réactions inverses se produisent. On assiste donc à l'électrode positive à la réduction de l'ion Ni (passage d'un état trivalent à un état divalent) et à l'électrode négative à l'oxydation de l'eau. C'est à ce moment que l'accumulateur fournit l'énergie stockée: l'hydrogène fixé dans le composé intermétallique diffuse vers l'interface métal-électrolyte et un électron est libéré de la recombinaison de cet atome d'hydrogène avec un ion OH⁻:

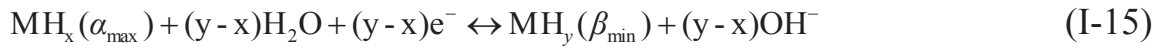


La charge et la décharge de l'électrode négative se font donc par absorption et désorption de l'hydrogène. Selon l'état de charge de l'électrode négative, les réactions d'hydrogénation qui ont lieu dans le composé intermétallique peuvent être décrites par :

- L'absorption de l'hydrogène en solution solide (α)*



- L'absorption de l'hydrogène qui entraîne la transformation de phase, solution solide (α_{max})* \rightarrow phase hydrure β_{min} *



Le potentiel électrochimique d'équilibre de ces réactions se déduit de la relation de Nernst à pH = 14 et T = 25°C :

$$E(\text{V}) = -0,828 - 0,0296 \log P_{\text{H}_2} (\text{bar}) \text{ vs ENH} \quad (\text{I-16})$$

Cette expression indique que le potentiel rédox de l'électrode négative dépend de la pression en hydrogène. Si la pression d'équilibre est de 1 atm, le potentiel d'équilibre de l'électrode négative est alors le même que celui de l'électrode à hydrogène en milieu basique 1M soit $E^\circ = -0,828 \text{ V}$. Ce potentiel diminue de 30 mV par décade de pression et dépend donc de l'état de charge.

Remarque: L'électrode positive $\text{NiOOH}/\text{Ni}(\text{OH})_2$ que l'on appelle couramment «électrode de nickel» met en jeu le couple oxyhydroxyde/dihydroxyde de nickel. La réaction (I-11) est en fait une écriture simplifiée de la réaction d'oxydo-réduction de NiOOH . Des espèces intermédiaires insolubles interviennent pendant la réaction.

Pour limiter l'augmentation de pression à l'intérieur de la batterie et la décomposition de l'électrolyte, on favorise le phénomène dit de recombinaison d'oxygène. L'électrode de nickel a la capacité limitante; elle est chargée en premier et il commence à s'y dégager de l'oxygène selon la réaction :



L'oxygène produit est transporté vers l'électrode métal-hydrure où il va être réduit à l'interface métal-hydrure/électrolyte pour produire de l'eau :



I.7.2. Performances des accumulateurs

Quelques paramètres importants permettent de faire une comparaison des divers types de technologie d'accumulateurs. Ces critères sont :

- *la tension*, c'est-à-dire la différence de potentiel entre les réactions rédox qui ont lieu simultanément aux électrodes positive et négative.

- *la capacité* qui représente la quantité totale d'électricité mise en jeu dans la réaction électrochimique. La quantité d'électricité ΔQ débitée à courant d'intensité I fixé et constant pendant une durée déterminée Δt vaut:

$$\Delta Q(C) = \Delta I(A) \times \Delta t(h) \quad (I-19)$$

Elle s'exprime en ampère-heure ou coulomb ($1 \text{ Ah} = 3600 \text{ Coulomb}$). Généralement, cette quantité est rapportée à la masse de matière active (Ah/g).

- *la puissance massique*, en watt par kilogramme (W/kg) représente la puissance (énergie électrique fournie par unité de temps) que peut délivrer l'unité de masse d'un accumulateur :

$$P(W/kg) = \frac{U(V) \times I(A)}{m(kg)} \quad (I-20)$$

- *l'énergie électrique* W fournie pendant une même durée de temps vaut:

$$W(J) = U(V) \times \Delta Q(Ah) \quad (I-21)$$

L'énergie s'exprime en joule (J) mais on peut également utiliser le watt heure (Wh) qui est l'énergie fournie par un moteur de puissance égale à 1 watt pendant la durée d'une heure soit $1 \text{ Wh} = 1 \text{ W} \times 3600 \text{ s} = 3600 \text{ J}$. L'énergie électrique peut aussi s'exprimer en Wh/kg (densité d'énergie massique) ou en Wh/l (densité d'énergie volumique).

- *la durée de vie* en cyclage désigne le nombre de cycles de charge/décharge pouvant être effectués avec une perte de densité d'énergie donnée (pour les applications portables, l'accumulateur doit restituer un niveau d'énergie supérieur à 80% de son énergie nominale [24]; ordre de grandeur souhaité ~1000 cycles).

- *Le taux d'autodécharge* représente l'aptitude de l'accumulateur à maintenir sa capacité spécifique lorsque la batterie n'est pas en fonctionnement.

I.8. Revue bibliographique sur les effets de substitution de Mg et Ni par d'autres éléments dans le cas de l'alliage Mg_2Ni (Annexe 1)

Il existe plusieurs méthodes pour améliorer les propriétés de stockage d'hydrogène de l'intermétallique Mg_2Ni : (a) addition de catalyseurs appropriés [25-26] ; (b) augmentation de la surface spécifique [27]; (c) substitution partielle des éléments [28-30] et (d) utilisation de nouvelles méthodes d'élaboration pour atteindre une échelle nanométrique telles que la mécanosynthèse [25] ou la méthode de réduction des polyols [31]. La mécanosynthèse est plus appropriée pour élaborer l'intermétallique Mg_2Ni par rapport à une méthode métallurgique conventionnelle telle que la fusion à cause de la faible miscibilité du magnésium avec la plupart des métaux de transition, de la haute pression de vapeur du magnésium et de la différence des points de fusion entre ce dernier et le nickel. L'alliage nanocristallin Mg_2Ni élaboré par mécanosynthèse a montré une augmentation substantielle des cinétiques d'absorption et de désorption, même à des températures relativement basses [32].

Yang et al. [33] ont trouvé que la substitution du nickel par du manganèse dans l'alliage Mg_2Ni abaissait la pression du plateau de décomposition. Kohno et Kanda [34] ont montré que la substitution du magnésium par du manganèse

est responsable de l'absorption de l'hydrogène à basse température. Gasiowski et al. [29] ont mis en évidence que la substitution partielle du magnésium par du manganèse augmente les capacités de décharge à température ambiante. On remarque que certains auteurs ont substitué le nickel par Mn et que d'autres ont substitué le magnésium par Mn. Tsushio et Akiba [35] préconisent de substituer en premier le nickel et ensuite le magnésium pour élaborer un alliage quaternaire de Mg_2Ni . Cependant, peu d'études ont été consacrées à la substitution du Ni par Mn (avec différents pourcentages) dans le cas de l'alliage Mg_2Ni .

D'un point de vue théorique, Jurczyk et al. [36] ont calculé les énergies totales de l'alliage $\text{Mg}_{11/6}\text{Mn}_{1/6}\text{Ni}$ qui indiquent que la position interstitielle préférentielle de Mn est Mg(6i). Beaucoup de travaux ont été consacrés à la recherche des propriétés structurales et électroniques à haute température (HT)- Mg_2NiH_4 (cubique) [37, 38] et à basse température (LT)- Mg_2NiH_4 (monoclinique) [38-40]. Takahashi et al [41] ont étudié la structure électronique de l'hydruure de l'intermétallique Mg_2Ni contenant une variété d'éléments d'addition (V, Cr, Fe, Co, Cu, Zn) par la méthode Cluster DV- $X\alpha$. Van Setten et al [42] ont étudié les effets des métaux de transition (Fe, Co, Cu) comme dopants de Mg_2NiH_4 par les premiers principes basés sur la DFT.

Par ailleurs, d'un point de vue expérimental, la substitution du magnésium par de l'aluminium dans l'alliage Mg_2Ni a été étudiée par plusieurs auteurs qui ont montré une amélioration des propriétés électrochimiques de ces alliages [43-46]. D'un point de vue théorique, les premiers calculs utilisant les premiers principes basés sur la DFT révèlent que la substitution partielle du magnésium par de l'aluminium aboutit à une déstabilisation de l'hydruure Mg_2NiH_4 avec pour conséquence une amélioration des propriétés de stockage d'hydrogène de l'alliage Mg_2Ni [47].

Les nanotubes de carbone multiparois (MWCNTs) sont d'excellents additifs pour améliorer les propriétés de stockage d'hydrogène des alliages Mg_2Ni . Pandey et al. [48] ont indiqué que l'addition des nanotubes de carbone dans l'alliage Mg_2Ni a un effet bénéfique notable sur les cinétiques de désorption et sur la capacité de stockage. Aminorroaya et al. [49] ont abouti à une conclusion similaire : les nanotubes de carbone améliorent les cinétiques d'hydruration/deshydruration et augmentent la capacité d'hydrogène de l'alliage Mg-6%Ni (wt).

CHAPITRE II
LES TECHNIQUES
EXPÉRIMENTALES ET
THÉORIE DE LA
FONCTIONNELLE DE LA
DENSITÉ

CHAPITRE II : LES TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES ET THÉORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITÉ

Dans ce chapitre, nous décrivons les conditions d'élaboration de nos échantillons ainsi que le principe des diverses techniques de caractérisation utilisées pour l'étude des propriétés morphologiques, structurales et microstructurales des poudres obtenues par mécanosynthèse. La procédure expérimentale qui nous a permis de mesurer les propriétés électrochimiques ainsi que la théorie de la fonctionnelle de la densité sont aussi présentées.

II.1. Méthode d'élaboration: la mécanosynthèse

De nombreuses techniques ont été utilisées pour synthétiser les nanomatériaux tels que: la condensation gazeuse, les procédés chimiques, la méthode sol-gel, la solidification rapide, l'électrodéposition et la mécanosynthèse. L'avantage de la mécanosynthèse, par rapport aux autres techniques d'élaboration, réside dans la simplicité de sa mise en œuvre et la possibilité de produire des quantités importantes de poudres à l'état solide et à température ambiante.

II.1.1. Principe

Le broyage mécanique est une technique d'élaboration de poudres à l'état solide. Au cours de ce processus, les grains de poudres sont piégés et écrasés entre les billes et la paroi des jarres, puis s'allongent sous l'effet de la pression (Fig. II.1). Les particules sont soumises à des déformations plastiques accompagnées d'un durcissement et d'une augmentation de l'énergie locale du système à cause de nouvelles fractures des surfaces. Ceci provoque l'augmentation locale de la température qui peut induire des transformations de phases. Les grains de poudres subissent des processus de morcellement et de soudage successifs. Pendant chaque choc, des milliers de particules environ participent à cette action. Ainsi, les petits grains ont tendance à augmenter leur taille par ressoudage alors que les gros grains ont une grande probabilité d'être fracturés. Cette technique permet entre autres l'obtention de solutions solides d'amorphes et d'intermétalliques [50].

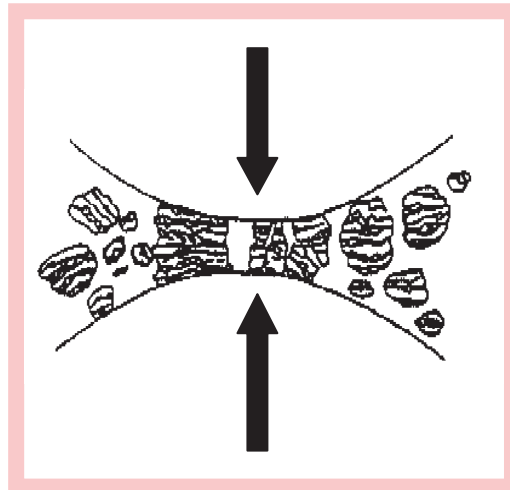


Fig. II.1 – Fracture dynamique et ressoudage des poudres lors d'un choc bille-bille

Au cours du broyage à haute énergie, les poudres d'éléments ductiles A et B (voir la Fig. II.2) subissent de très grandes déformations à des vitesses de l'ordre de 10^3 à 10^4 s^{-1} . Les chocs répétés produisent alors une morphologie en lamelles alternées A et B, d'épaisseurs initiales de l'ordre de quelques micromètres. Cette structure de type lamellaire à 3D s'affine au cours du temps pour atteindre une longueur caractéristique de l'ordre du nanomètre.

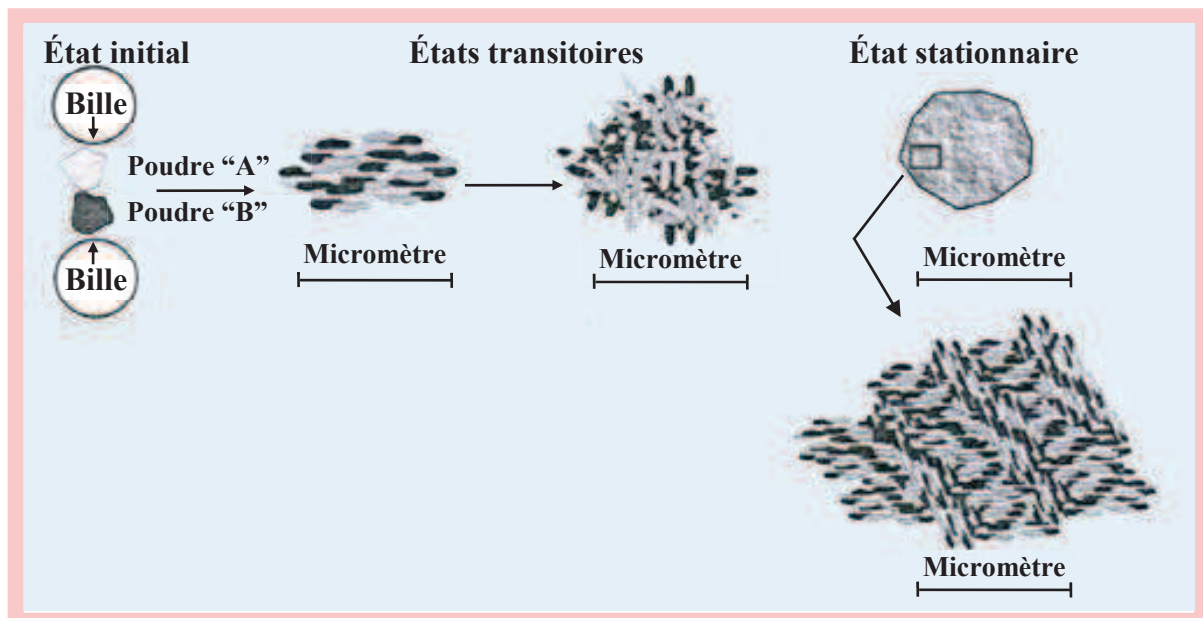


Fig. II.2 – Les différentes étapes de l'évolution de poudres élémentaires sous broyage [50].

Dans le cas du broyage des poudres métalliques, cet affinement met en jeu la création de réseaux de dislocations dans des bandes de cisaillement, suivie de leur réorganisation en joints de grains à faible puis à forte désorientation.

Etat initial : les matériaux introduits dans le broyeur peuvent être des poudres de constituants élémentaires ou pré-alliés.

Etats transitoires : soumis aux chocs mécaniques, une succession de fractures et de soudures conduit à la formation de lamelles alternées formées par les constituants initiaux.

Etat stationnaire : en fin de broyage (de quelques heures à quelques centaines d'heures), la nature du produit broyé n'évolue plus tant du point de vue de la nature des phases que leur distribution spatiale (« microstructure »).

II.1.2. Conditions d'élaboration

Le broyeur planétaire de type Retsch PM400 est constitué d'un plateau et de quatre jarres qui tournent autour de leur propre axe et reposent sur un disque tournant dans le sens opposé (Fig.II.3a). La force centrifuge créée par la rotation des jarres et du disque agit sur la poudre et les billes qui se trouvent dans les jarres (Fig.II.3.b).

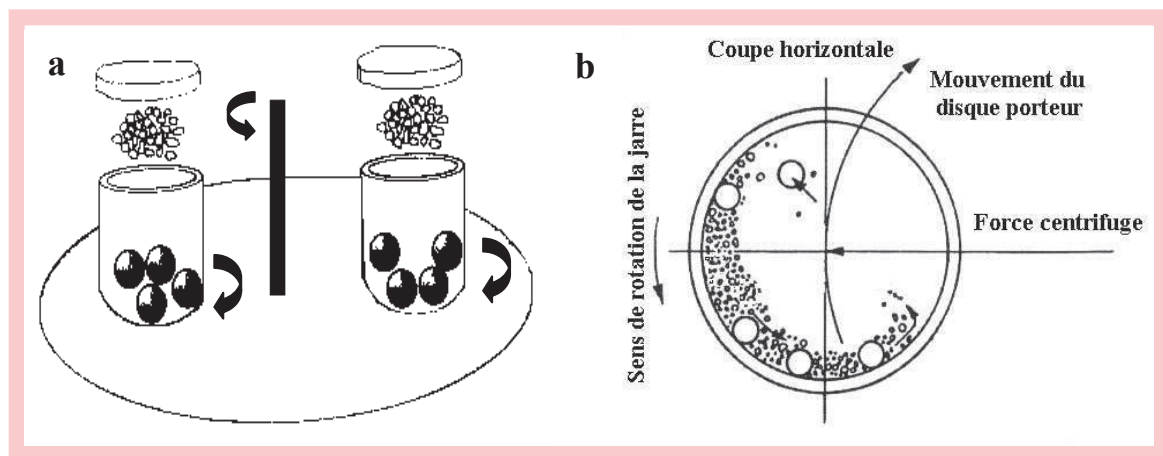


Fig. II.3 – Principe de mise en rotation des jarres (a) mouvement des billes à l'intérieur des jarres (b).

II.1.3. Cas des alliages $\text{Mg}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.375$)

Les poudres élémentaires de Mg (pureté de 99.8%, granulométrie $\leq 50 \mu\text{m}$, GoodFellow), Ni (pureté de 99.5%, granulométrie $\leq 250 \mu\text{m}$, GoodFellow) et Mn (pureté de 99.3%, granulométrie -325 mesh , Alfa) sont placées dans 4 jarres en acier au chrome de 50 ml de capacité avec deux billes en acier 100C6 de 20 mm de diamètre de manière à synthétiser les alliages $\text{Mg}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.375$).

La vitesse de rotation des jarres est de 400 tr/min. Le rapport masse billes/masse poudre est de 20 :1. Pour éviter l'oxydation des poudres, les jarres sont scellées sous atmosphère d'argon dans une boîte à gants. Afin de minimiser l'augmentation excessive de la température à l'intérieur des jarres, le broyage est interrompu toutes les 30 min pendant 30 min.

II.1.4. Cas des alliages $\text{Mg}_{2-x}\text{Al}_x\text{Ni}$ ($x = 0, 0.25$) avec ou sans 5% en masse de nanotubes de carbone multiparois (MWCNTs)

Dans un premier temps, les poudres élémentaires de Mg (Goodfellow) (pureté de 99.8%, granulométrie $\leq 50 \mu\text{m}$), Ni (pureté de 99.5%, granulométrie $\leq 250 \mu\text{m}$) et Al (pureté de 99.9%, granulométrie $\leq 60 \mu\text{m}$) sont placées dans 4 jarres en acier au chrome de 50 ml de capacité avec deux billes en acier 100C6 de 20 mm de diamètre de manière à synthétiser les alliages $\text{Mg}_{2-x}\text{Al}_x\text{Ni}$ ($x = 0, 0.25$) avec ou sans 5% en masse de nanotubes de carbone multiparois (MWCNTs).

La vitesse de rotation des jarres est de 400 tr/min. Le rapport masse billes/masse poudre est de 10 :1. Pour éviter l'oxydation des poudres, les jarres sont scellées sous atmosphère d'argon dans une boîte à gants. La durée de broyage est fixée à 20h. Afin d'éviter un soudage à froid trop sévère, le broyage est arrêté au bout de 10h afin de « gratter » la poudre collée sur les parois des jarres et sur les billes. Cette opération assure aussi un mélange complet des poudres ainsi qu'une composition plus uniforme. Afin de minimiser l'augmentation excessive de la température à l'intérieur des jarres, le broyage est interrompu toutes les 30 min pendant 15 min. Dans un second temps, on ajoute 5 wt. % de nanotubes de carbone multiparois (MWCNTs) (GRAPHISTRENGTH C100, de

pureté > 90%, Arkema France) pour élaborer les composites $Mg_{2-x}Al_xNi$ ($x = 0, 0.25$)-MWCNTs.

II.2. Méthodes de caractérisation

II.2.1. Diffraction des rayons X

La méthode la plus simple et couramment utilisée pour l'investigation des phases et l'analyse microstructurale est la diffraction des rayons X (DRX). Cette analyse est basée sur l'étude de l'intensité des pics de Bragg et leurs positions d'équilibre. En effet, dans le cas des poudres broyées, les pics de Bragg deviennent larges, ce qui indique que les phases sont mal cristallisées. Ceci est dû à l'affinement de la taille des cristallites et à l'augmentation du taux de microdéformations. Généralement, les déformations plastiques accélèrent la diffusion des éléments formant ainsi des solutions solides d'insertion ou de substitution ce que traduit le décalage des pics de Bragg. Les nouvelles phases se manifestent, sur les diffractogrammes des rayons X, par l'apparition de nouveaux pics de diffraction [51]. Les mesures de diffraction de rayons X ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre Bruker D8 Advance qui utilise la radiation K_α du Cu de longueur d'onde $\lambda=0.15418$ nm.

II.2.2. Méthode d'analyse des profils des raies

La méthode de Williamson-Hall [52] est utilisée pour la détermination de la taille des cristallites et du taux de microdéformations à partir de l'élargissement des pics de Bragg (Annexe 2 et 3). L'équation de Williamson-Hall [52] est donnée par :

$$\beta \cos \theta = 2\varepsilon \sin \theta + \frac{0.9\lambda}{d} \quad (II-1)$$

où β est le largeur à mi-hauteur de pics de Bragg de diffraction excluant élargissement instrumental, θ le Bragg angle, λ le longueur d'onde de rayons X, ε la microdéformation et d la taille des cristallites.

Le diagramme de Williamson-Hall s'établit en traçant $\beta \cos \theta$ en fonction de $\sin \theta$. Si les points du diagramme s'alignent, la pente et l'ordonnée à l'origine respectivement permettent de calculer la microdéformation du réseau et la taille des cristallites.

II.2.3. Microscopie électronique à balayage

Les observations morphologiques ont été réalisées à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) de type JEOL, JSM-5800LV. Il est équipé d'un système de microanalyse aux rayons X (EDS) qui permet une analyse quantitative de la composition chimique des poudres.

II.2.4. Microscopie électronique en transmission

Les observations ont été réalisées à l'aide d'un microscope électronique en transmission JEOL JEM-2100 équipé d'une pointe LaB_6 et fonctionnant sous une tension accélératrice de 200 kV. Des images en champ clair et en champ sombre ont été prises pour obtenir une estimation de la taille des grains des nos alliages ainsi que leur évolution. Pour assurer la désagglomération des poudres nous les avons broyées dans un mortier contenant de l'éthanol. Une goutte de cette suspension est déposée sur une grille en cuivre recouverte d'une membrane de carbone. Après séchage, la grille est introduite dans le porte-objet du microscope électronique en transmission.

II.3. Les mesures électrochimiques

Les mesures électrochimiques ont permis de mesurer la capacité électrochimique des électrodes négatives lors de cycles charge/décharge en utilisant une interface de pile avec multi-canaux ATLAS 0461 montrée dans la Fig. II.4.

Les électrodes négatives d'un cm de diamètre sont préparées en mélangeant les poudres auxquelles on rajoute 10 % en masse de nickel. Elles sont compactées à 325MPa. L'électrode positive $\text{NiOOH}/\text{Ni}(\text{OH})_2$ est au moins cinq fois sur-capacitive par rapport à l'électrode négative afin de ne pas limiter la capacité de décharge de cette dernière et d'empêcher la réaction d'évolution de l'oxygène. L'électrode de référence utilisée est le couple Hg/HgO . Ces trois électrodes sont plongées dans des cellules en verre remplies de KOH à 6M, à température ambiante (Fig. II.4). L'électrode de travail est dans un premier temps chargée à 20 mA/g jusqu'à libération d'hydrogène et après 60 mn de repos, elle est déchargée à 10 mA/g avec un potentiel d'arrêt égal à -0.7 V par rapport à l'électrode de référence.

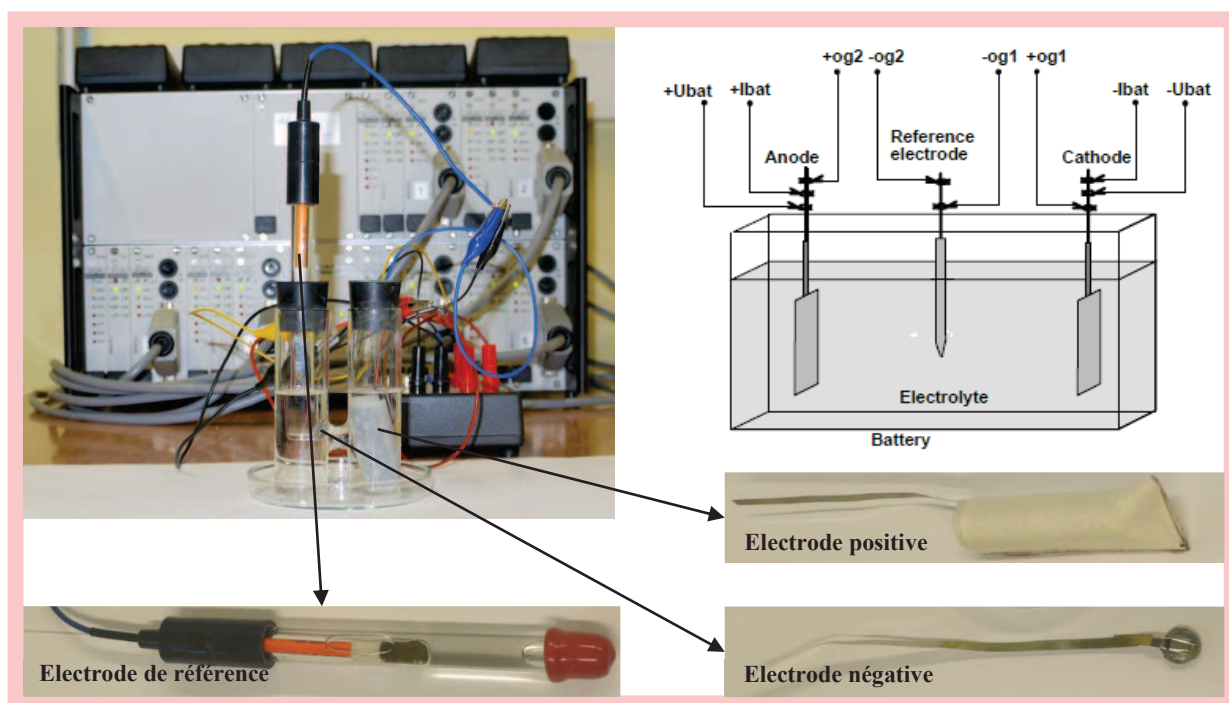


Fig. II.4 – Dispositif électrochimique expérimental

II.4. Théorie de la fonctionnelle de la densité

La théorie de la fonctionnelle de la densité ou DFT de l'anglais Density Functionnal Theory a été développée comme une reformulation de la mécanique quantique standard pour les systèmes à plusieurs électrons. Cette théorie est avantageuse pour simplifier le calcul de l'énergie totale des systèmes en utilisant diverses approximations pour remplacer les effets d'échange-corrélation dans le gaz d'électrons.

Le point de départ dans cette approche de la théorie de la matière condensée est l'équation de Schrödinger à plusieurs corps qui peut être écrite comme:

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n; \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N) = E\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n; \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N) \quad (\text{II-2})$$

où \mathbf{r}_i représente la position du $i^{\text{ème}}$ électron, \mathbf{R}_I la position du $I^{\text{ème}}$ noyau, $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n; \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N)$ la fonction d'onde à plusieurs corps, \hat{H} l'Hamiltonien et E l'énergie totale. L'approximation de Born-Oppenheimer [53] suppose que les noyaux soient beaucoup plus lourds que les électrons et donc prennent plus de temps pour réagir à des stimulateurs extérieurs, ce qui indique que les positions nucléaires peuvent être considérées comme fixées. Par conséquent, la résolution de l'équation de Schrödinger revient à calculer les énergies électroniques pour des positions nucléaires fixées. L'énergie pour une configuration nucléaire donnée sera celle de l'état fondamental des électrons dans cette configuration. L'équation II-2 peut donc être simplifiée comme:

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) = E\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) \quad (\text{II-3})$$

Bien que l'approximation de Born-Oppenheimer permette de réduire de façon significative le degré de complexité inhérent à la résolution de l'équation de Schrödinger, l'équation II-3 restant à résoudre demeure un problème à plusieurs corps. Dans les systèmes de la matière condensée, à cause du nombre très élevé de particules, de l'ordre du nombre d'Avogadro, la résolution directe de l'équation II-3 est impossible. En raison de cette difficulté, des approximations supplémentaires sont requises pour réaliser de façon effective la résolution de l'équation de Schrödinger pour les matériaux réels.

La DFT débute par le théorème de Hohenberg et Kohn [54], qui stipule que toutes les propriétés de l'état fondamental d'un système à plusieurs électrons sont uniquement déterminées par la densité des électrons qui dépend seulement de 3 coordonnées spatiales. Il établit les bases pour réduire les $3N$ coordonnées spatiales du problème à plusieurs corps de N électrons à 3 coordonnées spatiales en utilisant des fonctionnelles de la densité électronique. La DFT est fondée sur les deux principes suivants [54]:

(1) L'énergie totale d'un système d'électrons et de noyaux est une fonctionnelle unique de la densité électronique ;

(2) Le minimum variationnel de l'énergie, équivalent à l'état fondamental de l'énergie totale, correspond à une densité d'électrons unique.

Spécifiquement, l'énergie totale du système à l'état fondamental est définie dans le formalisme de la DFT comme une fonctionnelle de la densité électronique de l'état fondamental. L'énergie totale E peut être écrite comme [54-56]:

$$E=E[\rho(\mathbf{r})] = T_s[\rho(\mathbf{r})]+E_H[\rho(\mathbf{r})]+E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]+\int V_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (II-4)$$

où $T_s[\rho(\mathbf{r})]$ est l'énergie cinétique d'un système d'électrons non-interactifs avec la densité $\rho(\mathbf{r})$, $E_H[\rho(\mathbf{r})]$ le terme de Coulomb Hartree qui ne comprend pas les effets d'échange-corrélation, $V_{ext}(\mathbf{r})$ le potentiel extérieur des ions. $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ est défini comme étant l'énergie d'échange-corrélation d'un système interactif avec une densité $\rho(\mathbf{r})$ et rend compte des effets à plusieurs corps qui ne sont pas décrits dans les autres termes. $\rho(\mathbf{r})$ peut être calculée comme suit:

$$\rho(\mathbf{r})=\sum_i |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (II-5)$$

où $\phi_i(\mathbf{r})$ est la fonction d'onde d'une particule.

Dans l'équation II-4, la seule fonctionnelle de la densité demeurant inconnue au sein de ce formalisme correspond à la fonctionnelle d'échange-corrélation. $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ exige une certaine approximation pour rendre cette méthode « docile » en calcul. Une bonne et simple approximation est l'approximation de la densité locale (LDA) qui considère le système électronique comme un gaz d'électrons localement uniforme. La LDA suppose que la densité de charge varie lentement à l'échelle atomique et donc la $E_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})]$ peut être donnée en supposant que, pour chaque élément infinitésimal

de la densité $\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}$, l'énergie d'échange-corrélation est celle d'un gaz d'électrons uniforme de densité $\rho = \rho(\mathbf{r})$. Puis,

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] \cong \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (\text{II-6})$$

Son extension aux systèmes concernant la polarisation de spin prend le nom de LSDA (local-spin-density approximation). La fonctionnelle d'échange-corrélation distingue les densités α (spin en haut) et β (spin en bas) sous la forme :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_{\alpha}(\mathbf{r}), \rho_{\beta}(\mathbf{r})] \cong \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}[\rho_{\alpha}(\mathbf{r}), \rho_{\beta}(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (\text{II-7})$$

où $\varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ est l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un gaz d'électrons uniforme de densité ρ .

La LDA permet d'obtenir des résultats précis mais elle n'est pas applicable pour tous les systèmes. C'est pourquoi une autre approximation a été développée : l'approximation des gradients généralisée (GGA) qui inclut la dépendance sur le gradient de la densité. La $E_{xc}^{GGA}[\rho_{\alpha}(\mathbf{r}), \rho_{\beta}(\mathbf{r})]$ est définie comme:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho_{\alpha}(\mathbf{r}), \rho_{\beta}(\mathbf{r})] \cong \int \varepsilon_{xc}^{GGA}[\rho_{\alpha}(\mathbf{r}), \rho_{\beta}(\mathbf{r}), \nabla\rho_{\alpha}(\mathbf{r}), \nabla\rho_{\beta}(\mathbf{r})] \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (\text{II-8})$$

où $\varepsilon_{xc}^{GGA}[\rho_{\alpha}(\mathbf{r}), \rho_{\beta}(\mathbf{r}), \nabla\rho_{\alpha}(\mathbf{r}), \nabla\rho_{\beta}(\mathbf{r})]$ représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité non uniforme. Elle dépend de la densité électronique et de son gradient. La GGA améliore les résultats prédits pour des géométries moléculaires et les énergies de l'état fondamental. Malgré leur succès, la LDA et la GGA ne sont pas toujours précises et ne peuvent donc pas être universellement applicables. $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ reste le grand défi dans la DFT [57].

CASTEP (Materials studio) [58] est un programme de mécanique quantique qui utilise les premiers principes basés sur la DFT pour simuler les propriétés des solides, des interfaces et des surfaces pour une large gamme de

classes de matériaux comme les céramiques, des semi-conducteurs et les métaux. Le calcul par l'intermédiaire des premiers principes permet d'étudier la nature et l'origine des propriétés électroniques, optiques et structurales d'un système.

CHAPITRE III

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

ET DISCUSSION

CHAPITRE III : RESULTATS EXPÉRIMENTAUX ET DISCUSSION

La première partie de ce chapitre présente l'étude structurale et morphologique, les propriétés de stockage d'hydrogène, le calcul des enthalpies de formation et l'analyse des structures électroniques par CASTEP des alliages $\text{Mg}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.375$).

La deuxième partie est consacrée à l'étude structurale et morphologique et à la caractérisation des propriétés de stockage d'hydrogène des alliages $\text{Mg}_{2-x}\text{Al}_x\text{Ni}$ ($x = 0, 0.25$) avec ou sans nanotubes de carbone multiparois (5 wt. % MWCNTs).

III.1. Cas des alliages $\text{Mg}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.375$) obtenus par mécanosynthèse

III.1.1. Etude structurale et morphologique

La Fig. III.1 montre l'évolution des spectres de diffraction des alliages $\text{Mg}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.375$) broyés durant 8h. On remarque l'apparition de nouveaux pics correspondant aux composés Mg_2Ni et MgNi_2 . La

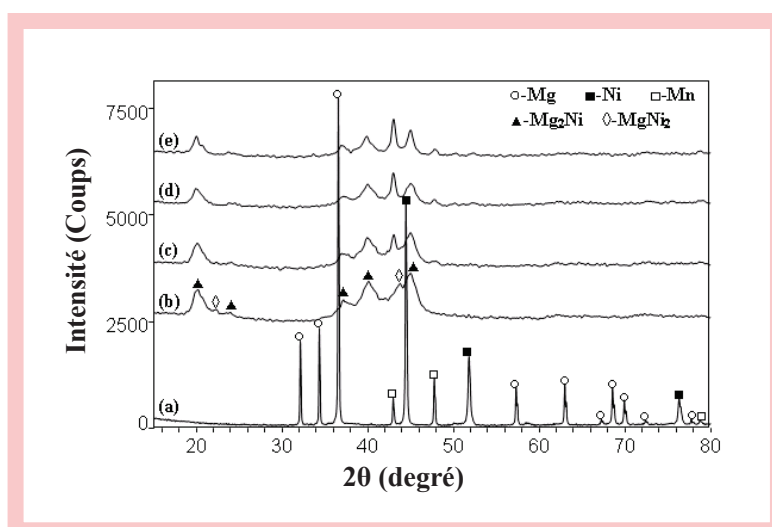


Fig. III.1 – Spectres de diffraction X des poudres initiales (a) et aux alliages $\text{Mg}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x$ broyés durant 8h : (b) $x = 0$, (c) $x = 0.125$, (d) $x = 0.25$ et (e) $x = 0.375$.

phase Mg_2Ni existe pour toutes les compositions alors que $MgNi_2$ diminue quand le pourcentage de Mn augmente. Le Tableau III.1 présente les résultats obtenus pour toutes les compositions et les différents temps de broyage.

Tableau III.1 – Composition des alliages $Mg_2Ni_{1-x}Mn_x$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.375$) obtenus pour différents temps de broyage.

Alliage	Composition			
	4h	8h	16h	24h
Mg_2Ni	Mg, Ni, traces de Mg_2Ni	Mg_2Ni , $MgNi_2$	Mg_2Ni , $MgNi_2$	Mg_2Ni , $MgNi_2$
$Mg_2Ni_{0.875}Mn_{0.125}$	Mg, Ni, Mn	Mg_2Ni , Mn, traces de $MgNi_2$	Mg_2Ni , Mn, traces de $MgNi_2$	Mg_2Ni , Mn, traces de $MgNi_2$
$Mg_2Ni_{0.75}Mn_{0.25}$	Mg, Ni, Mn	Mg_2Ni , Mn	Mg_2Ni , Mn	Mg_2Ni , Mn
$Mg_2Ni_{0.625}Mn_{0.375}$	Mg, Ni, Mn	Mg_2Ni , Mn	Mg_2Ni , Mn	Mg_2Ni , Mn

Ce phénomène indique que la substitution du nickel par du manganèse empêche la formation de la phase $MgNi_2$, qui peut être attribué à un changement dans les proportions atomiques entre Mg et Ni. Au cours de la mécanosynthèse, Mg qui est ductile se colle facilement aux billes et aux parois des jarres, le pourcentage réel de Ni est supérieur à et proche de 33 at. % pour $x = 0$ et $x = 0.125$ (la substitution d'une faible quantité), respectivement. Donc, Mg_2Ni et une faible quantité de $MgNi_2$ coexistent pour $x = 0$ et $x = 0.125$. Après qu'une quantité importante de Mn soit substituée à Ni, le pourcentage de Ni devient inférieur à 33 at. %. Par conséquent, la phase $MgNi_2$ disparaît pour $x = 0.25$ et $x = 0.375$. Contrairement à Mg_2Ni , la phase $MgNi_2$ ne réagit pas avec l'hydrogène [59].

La substitution de Ni par Mn favorise donc la synthèse de Mg_2Ni et améliore la capacité de stockage d'hydrogène en contribuant à la réaction entre Mg et Ni pour former Mg_2Ni .

La Fig. III.2 présente l'évolution de la taille des cristallites et du taux de microdéformations en fonction du pourcentage de Mn pour les alliages $Mg_2Ni_{1-x}Mn_x$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.375$) broyés durant 8h. La taille des cristallites et le taux de microdéformations sont calculés en utilisant les diffractogrammes par la méthode de Williamson-Hall [52]. On observe que lorsque le pourcentage de Mn augmente de $x = 0$ à $x = 0.375$, la taille des cristallites décroît de 12.5 nm à 9.6 nm et remonte ensuite jusqu'à 11.8 nm. La taille minimale des cristallites est obtenue pour $x = 0.25$ tandis que le taux de

microdéformations décroît de 1.39 % à 0.82 %. Ces valeurs ont été calculées en utilisant l'équation II-1.

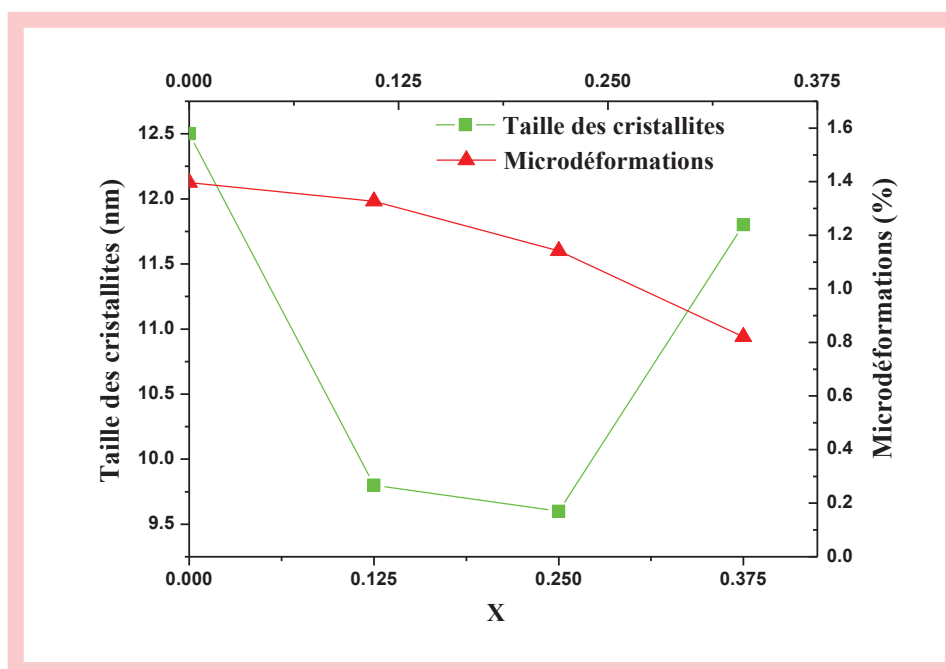


Fig. III.2 – Evolution de la taille des cristallites et du taux de microdéformations des alliages $\text{Mg}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.375$) broyés durant 8 h en fonction de x (pourcentage de Mn).

Les microdéformations induites contribuent à la diffusion en réduisant l'hystérésis d'absorption et de désorption d'hydrogène [60]. La formation de Mg_2Ni nanocristallin engendre une quantité importante de joints de grains fournissant des canaux qui facilitent la diffusion des atomes d'hydrogène. En même temps, l'échelle nanométrique de l'alliage Mg_2Ni permet d'éviter la diffusion de longue portée des atomes d'hydrogène à travers les phases d'hydrure formées [32]. Ainsi les cinétiques d'hydruration et de deshydruration peuvent être améliorées par l'introduction de microdéformations et de réduction de la taille des cristallites.

La Fig. III.3 montre les morphologies obtenues par microscopie électronique à balayage des alliages $\text{Mg}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.375$) broyés durant 8h. On observe que les particules de poudre de tous les alliages présentent un faciès « floconneux » et montrent une morphologie de fracture et de clivage ainsi qu'une distribution de taille hétérogène en accord avec les travaux de Gasiorowski et al. [29].

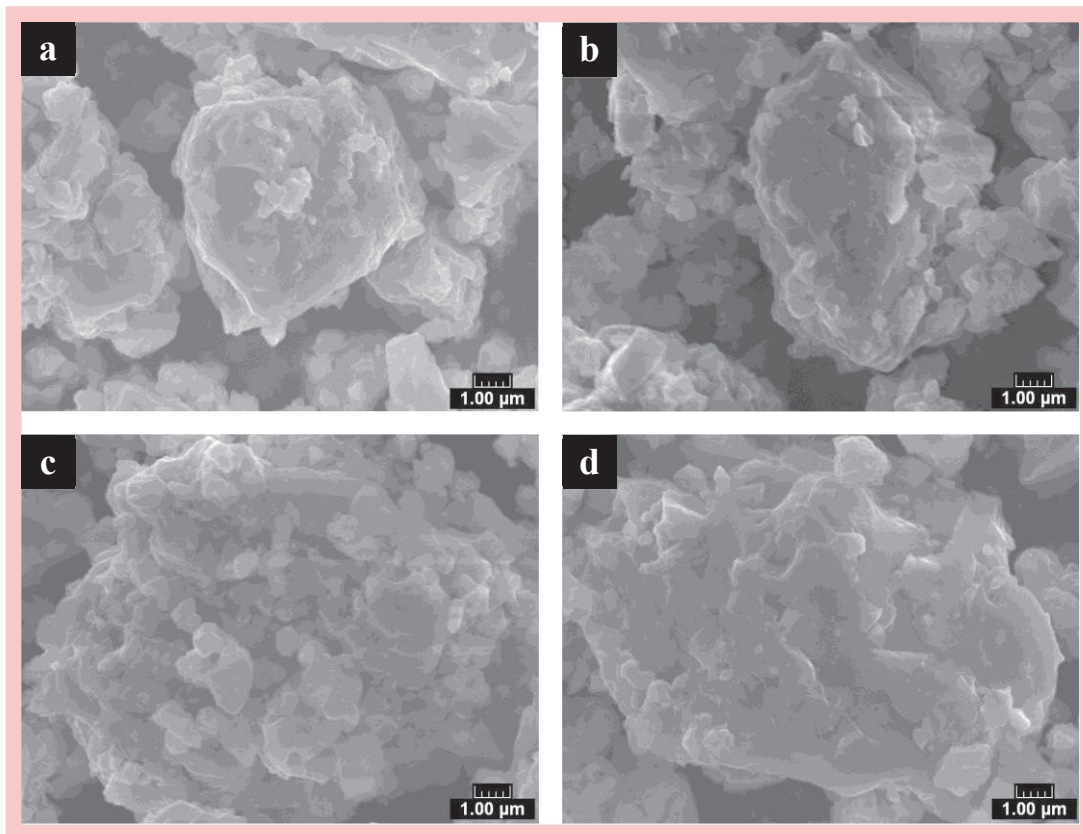


Fig. III.3 – Morphologies MEB des alliages $\text{Mg}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x$ broyés pendant 8 h: (a) $x = 0$, (b) $x = 0.125$, (c) $x = 0.25$ et (d) $x = 0.375$.

La Fig. III.4 présente les spectres de diffraction X de l'alliage $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.625}\text{Mn}_{0.375}$ broyé à différents temps. Après un broyage d'une durée de 48 h, on remarque l'apparition d'une nouvelle phase Mg_3MnNi_2 . Cette nouvelle phase est de structure cubique à faces centrées ($Fd-3m$) avec un paramètre de maille égal à 1.1484 nm. La taille des cristallites et le taux de microdéformations calculés à partir de l'équation II-1 sont respectivement égaux à 15.6 nm et 1.09%. Le mécanisme de formation de cette nouvelle phase peut s'expliquer de la manière suivante : avec l'augmentation du temps de broyage, la structure de la phase Mg_2Ni est détruite et simultanément on a la formation d'une phase amorphe. Ensuite, on assiste à un réarrangement des atomes Mg, Ni et Mn pour former Mg_3MnNi_2 (Annex 3). Notons que les principaux pics caractéristiques de cette nouvelle phase apparaissent uniquement pour $x=0.375$ et pour une durée de broyage fixée à 48h.

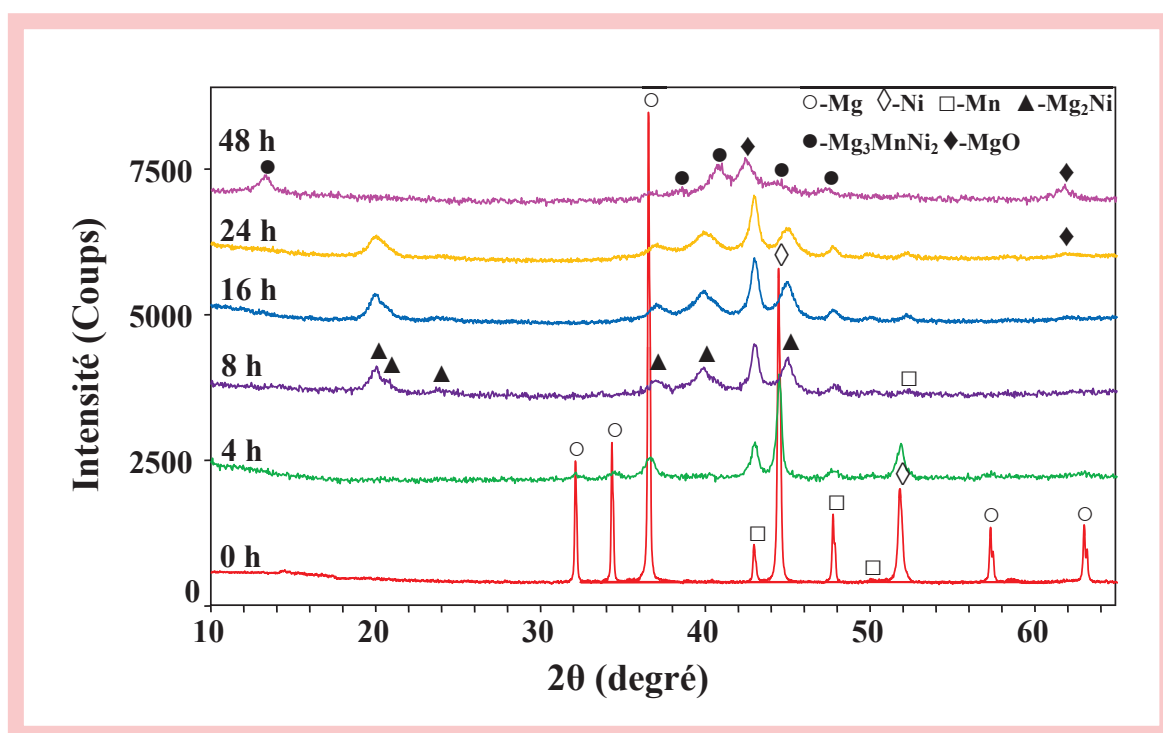


Fig. III.4 – Spectres de diffraction X de l'alliage $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.625}\text{Mn}_{0.375}$ pour différents temps de broyage.

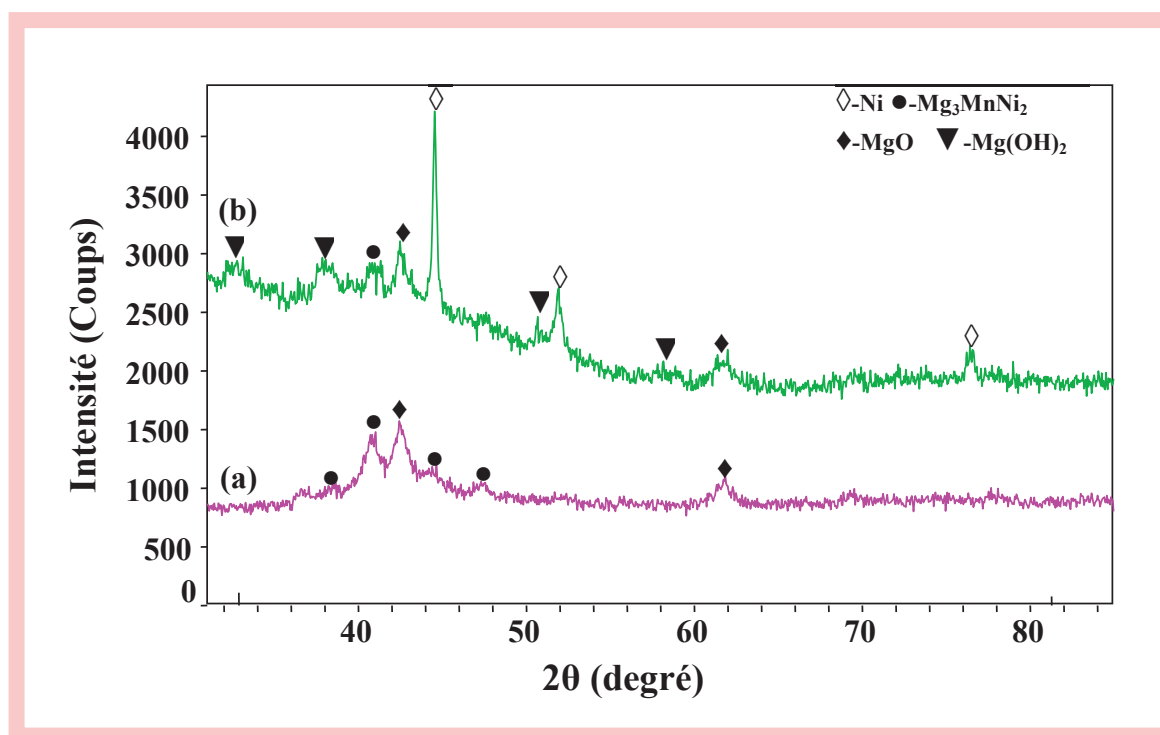


Fig. III.5 – Spectres de diffraction X de l'alliage $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.625}\text{Mn}_{0.375}$ broyé durant 48 h: (a) après broyage (b) après 12 cycles en charge/décharge.

La Fig. III.5 montre les spectres de diffraction X de l'alliage $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.625}\text{Mn}_{0.375}$ broyé pendant 48 h avant et après cyclage électrochimique. Après 12 cycles en charge/décharge, on remarque l'apparition du pic de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, confirmant l'oxydation des alliages nanocristallins en solution KOH. Ce résultat est en accord avec ceux obtenus par Liu et al. [61]

Le pic de Mg_3MnNi_2 est toujours présent même après 12 cycles en charge/décharge, ce qui indique que cette nouvelle phase est relativement stable. L'oxyde MgO est aussi présent après 12 cycles en charge/décharge à cause de sa faible solubilité en milieu KOH et de sa faible réactivité dans l'eau. Lei et al. [62] ont aussi mis en évidence la présence de MgO durant le cyclage.

Les morphologies obtenues par microscopie électronique à balayage des alliages $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.625}\text{Mn}_{0.375}$ broyés pendant 8 et 48h sont représentées en Fig.III.6. On observe que la plupart des particules ont une taille inférieure à 20 μm après 8h de broyage (Fig. III.6a). Cependant, pour un temps de broyage plus long (48h, Fig. III.6b), la taille des particules des alliages $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.625}\text{Mn}_{0.375}$ ne décroît pas de manière drastique, ce qui indique qu'on a atteint un état stationnaire entre fracture (la taille des particules tend à décroître) et soudage (la taille des particules tend à croître).

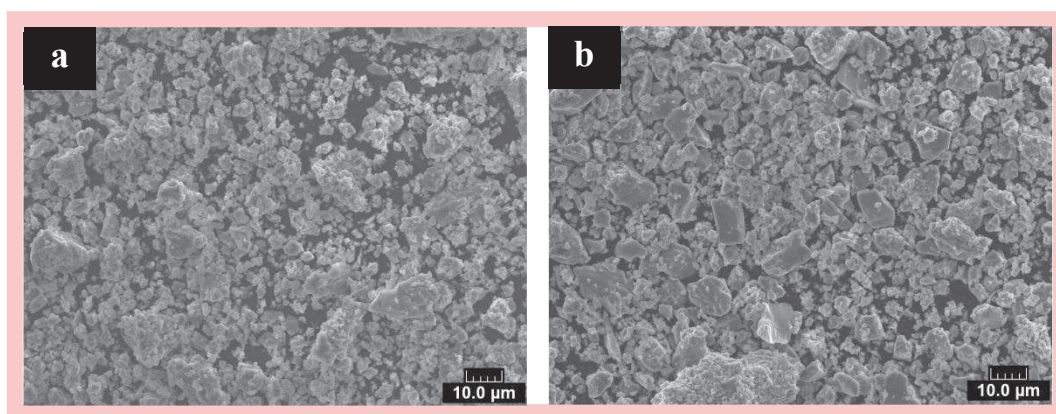


Fig.III.6 – Morphologies MEB de l'alliage $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.625}\text{Mn}_{0.375}$ broyé pendant: 8 h (a) et 48 h (b).

La Fig. III.7 montre les morphologies MEB des alliages $\text{Mg}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.375$) broyés pendant 48h à des grossissements plus élevés. On observe que les particules de poudre pour les différentes compositions sont

principalement « floconneuses » et montrent une morphologie de fracture en accord avec les travaux cités en références [29, 63].

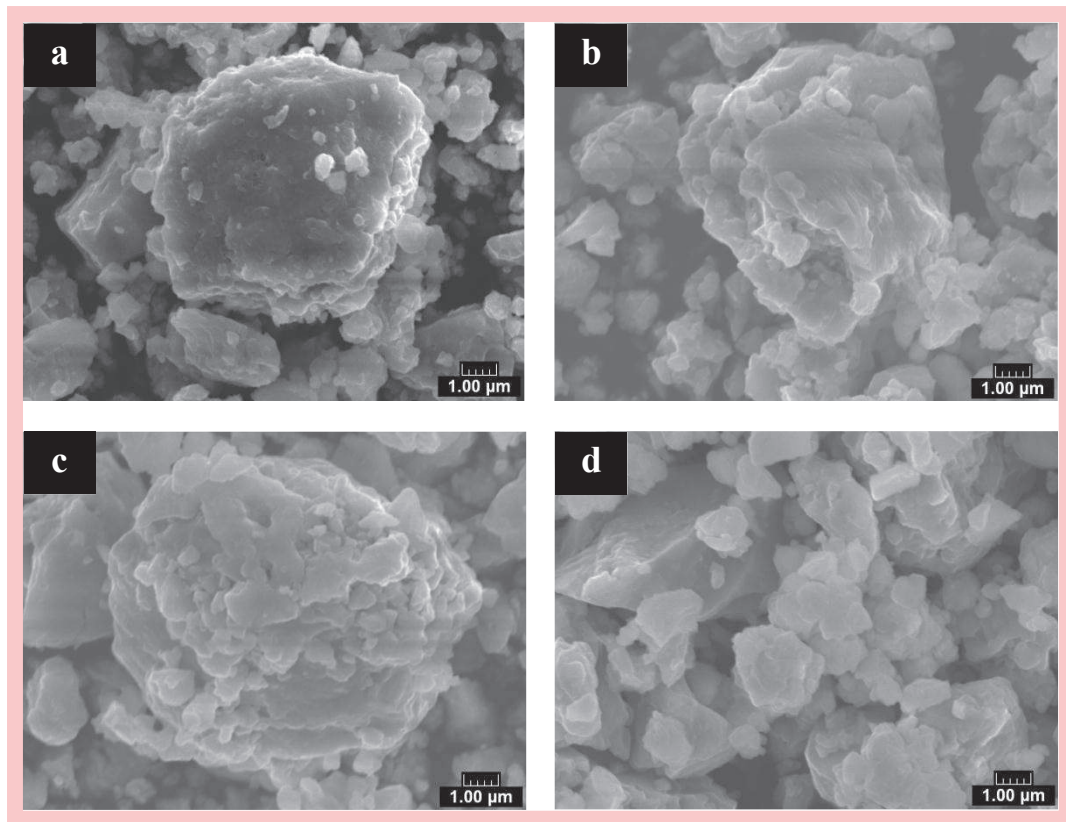


Fig.III.7 – Morphologies MEB des alliages $\text{Mg}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.375$) broyés pendant 48h : (a) $x = 0$ (b) $x = 0.125$ (c) $x = 0.25$ et (d) $x = 0.375$.

III.1.2. Caractérisations des propriétés de stockage d'hydrogène

La Fig. III.8 montre l'évolution de la capacité de décharge en fonction du nombre de cycles des alliages $\text{Mg}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.375$) broyés durant 48h. Tous les alliages incluant la phase Mg_3MnNi_2 , atteignent leur capacité maximale de décharge au cours du premier cycle en charge/décharge démontrant ainsi d'excellentes propriétés d'activation. L'alliage Mg_3MnNi_2 élaboré par Hsu et al. [64] n'atteint sa capacité de décharge maximale qu'après trois cycles en charge/décharge. Cette différence est due au mode d'élaboration. En effet, la mécanosynthèse génère plus de surfaces « fraîches » et de défauts qui permettent une meilleure diffusion de l'hydrogène. La taille des cristallites et le taux de microdéformations de la phase Mg_3MnNi_2 sont respectivement égaux à 15.6 nm et 1.09%. Les plus petits nanograins avec un taux de

microdéformations plus élevée améliorent les propriétés d'activation [65]. La mécanosynthèse permet donc d'améliorer les propriétés d'activation des alliages étudiés.

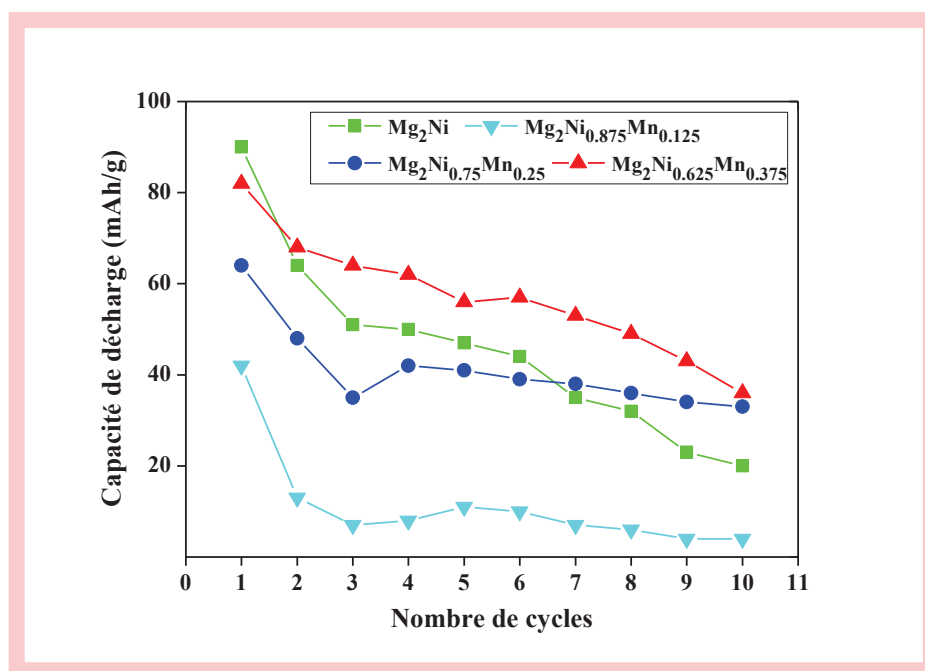


Fig. III.8 – Évolution de la capacité de décharge en fonction du nombre de cycles des alliages $\text{Mg}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.375$) broyés durant 48h.

Le Tableau III.2 récapitule les valeurs des capacités de décharge des alliages $\text{Mg}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.375$) en fonction de la durée de broyage et du pourcentage de manganèse. On remarque que les capacités de décharge augmentent avec le temps de broyage. Pour une durée de broyage fixée à 16h et une augmentation du pourcentage de Mn, les capacités de décharge des alliages $\text{Mg}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.375$) décroissent de manière monotone. Pour 24 h de broyage, les capacités de décharge de ces mêmes alliages montrent une décroissance plus marquée avec l'augmentation du pourcentage de Mn, à l'exception de l'alliage $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}$. Pour 48 h de broyage, les capacités de décharge augmentent lorsque le pourcentage de Mn augmente de 0.125 à 0.375. La substitution du Ni par Mn favorise les phases amorphes, ce qui explique une capacité de décharge plus élevée de l'alliage $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}$ par rapport à $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}$ broyés durant 48h. Huang et al [66] ont aussi montré que l'augmentation de la capacité de décharge est très influencée par la présence des phases amorphes dans l'alliage.

Tableau III.2 – Capacités de décharge des alliages $\text{Mg}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.375$) en fonction de la durée de broyage et du pourcentage de Mn.

Temps de broyage	Capacité de décharge (mAh/g)			
	Mg_2Ni	$\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}$	$\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}$	$\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.625}\text{Mn}_{0.375}$
16h	17	10	8	5
24h	28	8	21	19
48h	90	42	64	82

La capacité élevée de l'alliage $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.625}\text{Mn}_{0.375}$ est due à la formation de la nouvelle phase Mg_3MnNi_2 . Comme le montre la Fig. III.8 et en dépit du fait que l'alliage nanocristallin Mg_2Ni possède la capacité de décharge la plus élevée au cours du premier cycle, l'alliage $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.625}\text{Mn}_{0.375}$ commence à le rattraper à partir du second cycle à cause de la présence de la nouvelle phase Mg_3MnNi_2 . Hsu et al. [64] ont montré aussi que l'augmentation du pourcentage de cette dernière améliore la réactivité ainsi que la capacité de décharge des alliages étudiés. Donc, la formation de la nouvelle phase Mg_3MnNi_2 améliore la capacité de décharge de l'alliage nanocristallin $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.625}\text{Mn}_{0.375}$.

Le cycle de stabilité s'exprime par le taux de conservation de la capacité R_h [67]. $R_h = C_n/C_{\max} \times 100\%$, où C_n et C_{\max} représentent respectivement la capacité de décharge du $n^{\text{ème}}$ cycle et la capacité de décharge maximale. L'évolution du taux de conservation de la capacité R_h des alliages $\text{Mg}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.375$) broyés durant 48 h en fonction du nombre de cycles est représentée en Fig. III.9. Tous les alliages montrent une dégradation de la capacité. On note aussi l'apparition des pics de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ après les cycles en charge/décharge comme dans le cas de tous les alliages obtenus par mécanosynthèse. $\text{Mg}(\text{OH})_2$ n'est pas seulement responsable de la dégradation des alliages broyés mais augmente aussi la résistance des électrodes en empêchant le transfert de charges. Par conséquent, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ peut être considéré comme la cause principale de la dégradation de la capacité de décharge des alliages broyés.

Par ailleurs, l'amélioration du cycle de stabilité de l'alliage $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.625}\text{Mn}_{0.375}$ est due à la formation de la nouvelle phase Mg_3MnNi_2 . Cette dernière est toujours présente après 12 cycles en charge/décharge, ce qui indique

qu'elle est relativement stable. Hsu et al. [64] ont indiqué aussi que la phase Mg_3MnNi_2 améliore les propriétés anti-corrosion et qu'elle a un effet bénéfique car elle retarde le taux de dégradation de la capacité de cyclage des électrodes. On en déduit que Mg_3MnNi_2 améliore de manière significative la stabilité des cycle tout en maintenant une capacité de décharge relativement élevée par comparaison avec d'autres alliages auxquels on a substitué d'autres éléments.

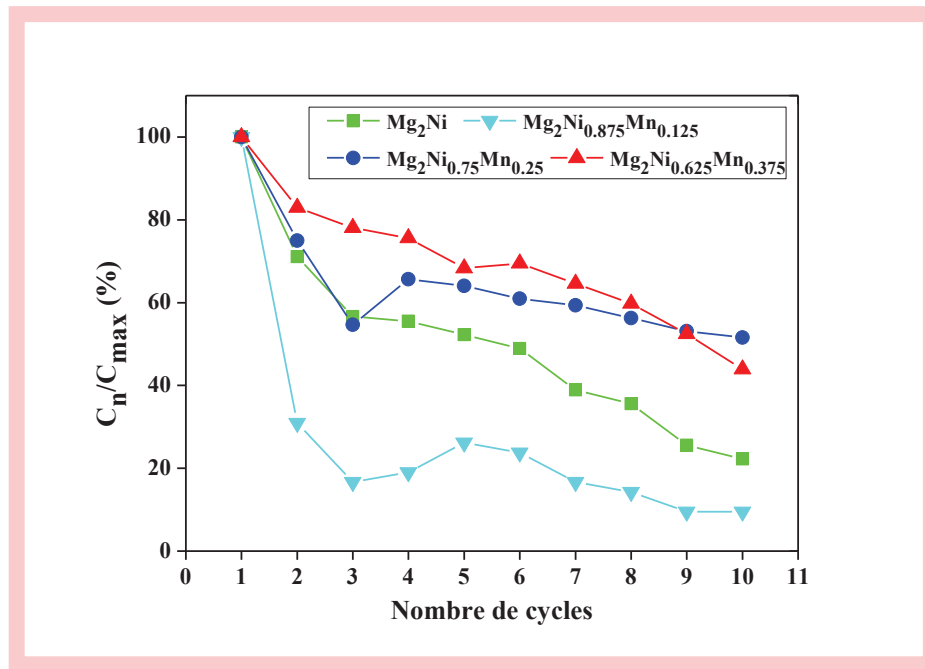


Fig.III.9 – Évolution du taux de conservation de la capacité R_h des alliages $\text{Mg}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.375$) broyés durant 48 h en fonction du nombre de cycles.

Tous les détails des résultats du III.1.1 et 1.2 sont publiés dans des articles référencés en Annexes 2 et 3.

III.1.3. Calcul des enthalpies de formation et analyse des structures électroniques par CASTEP

III.1.3.1. Les enthalpies de formation

Afin de confirmer nos résultats expérimentaux, nous avons étudié d'un point de vue théorique la substitution par Mn des éléments Mg et Ni dans le composé Mg_2Ni ainsi que les propriétés électroniques de la phase Mg_3MnNi_2 . A cet effet, nous avons effectué des études de simulation par CASTEP (Materials studio) [58], qui est un programme de mécanique quantique basé sur la DFT.

La Fig. III.10 présente les différentes mailles élémentaires de Mg_2Ni avec ou sans substitution des éléments Mg et Ni par Mn dans différentes positions (ou sites). La Fig. III.10a montre l'intermétallique Mg_2Ni de groupe d'espace $P6_222$ et de paramètres de maille $a = 5.216(6) \text{ \AA}$ et $c = 13.20(6) \text{ \AA}$ [68]. Cette maille élémentaire contient 6 unités, ce qui correspond à la formule chimique $\text{Mg}_{12}\text{Ni}_6$. Les 12 atomes de Mg occupent les sites $6f$ et $6i$ et les 6 atomes de Ni occupent les sites $3b$ et $3d$. Afin d'étudier les effets de substitution, l'atome de Mn est introduit dans la maille élémentaire de Mg_2Ni pour substituer les atomes occupant les sites $\text{Mg}(6f)$, $\text{Mg}(6i)$, $\text{Ni}(3b)$ et $\text{Ni}(3d)$ (Fig.III.10b-e).

La maille élémentaire de la phase Mg_3MnNi_2 est représentée en Fig. III.11. Elle est de structure cubique et de groupe d'espace $Fd-3m$ avec un paramètre de maille égal à $a = 11.564 \text{ \AA}$ [69]. Chaque maille élémentaire contient 16 unités de Mg_3MnNi_2 , ce qui correspond à la formule chimique $\text{Mg}_{48}\text{Mn}_{16}\text{Ni}_{32}$: 48 atomes de Mg, 16 atomes de Mn et 32 atomes de Ni occupent respectivement les sites $\text{Mg}(48f)$, $\text{Mn}(16d)$ et $\text{Ni}(32e)$. Afin d'augmenter l'efficacité du calcul, nous avons considéré la maille primitive représentée en Fig. III.11b. Elle est composée de 12 atomes de Mg, de 4 de Mn et de 8 de Ni, correspondant à la formule chimique $\text{Mg}_{12}\text{Mn}_4\text{Ni}_8$. En substituant 3 atomes de Mg par 3 atomes de Mn dans la maille élémentaire de Mg_2Ni (Fig.III.10f), on obtient la formule chimique $\text{Mg}_9\text{Mn}_3\text{Ni}_6$. Cette dernière correspond à 3 unités de Mg_3MnNi_2 .

Les enthalpies de formation des composés ont été calculées à partir de la formule suivante (l'énergie du point zéro n'est pas considérée):

$$\Delta H_f = E_{\text{tot}}(\text{Mg}_x\text{Mn}_y\text{Ni}_z) - [xE(\text{Mg}) + yE(\text{Mn}) + zE(\text{Ni})] \quad (\text{III-1})$$

où ΔH_f et E_{tot} représentent respectivement l'enthalpie libre de formation et l'énergie totale des constituants et $E(Mg)$, $E(Mn)$ et $E(Ni)$ celles des énergies des atomes Mg, Mn et Ni.

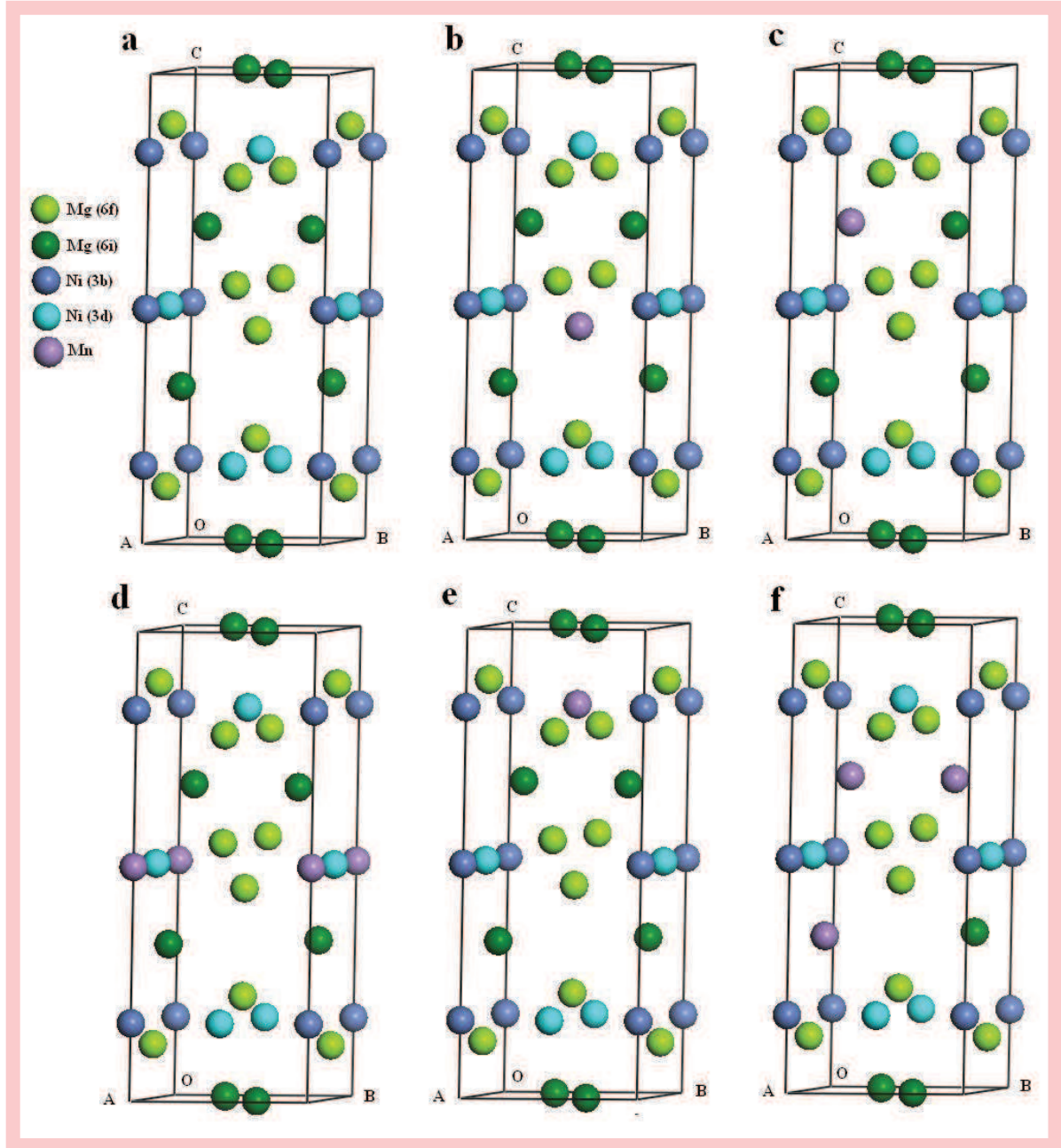


Fig. III.10 – Modèles de mailles élémentaires de l'alliage Mg_2Ni (a), $Mg_{11}Mn_{Mg(6f)}Ni_6$ (b), $Mg_{11}Mn_{Mg(6i)}Ni_6$ (c), $Mg_{12}Mn_{Ni(3b)}Ni_5$ (d), $Mg_{12}Mn_{Ni(3d)}Ni_5$ (e) et $Mg_9Mn_{3Mg(6i)}Ni_6$ (f).

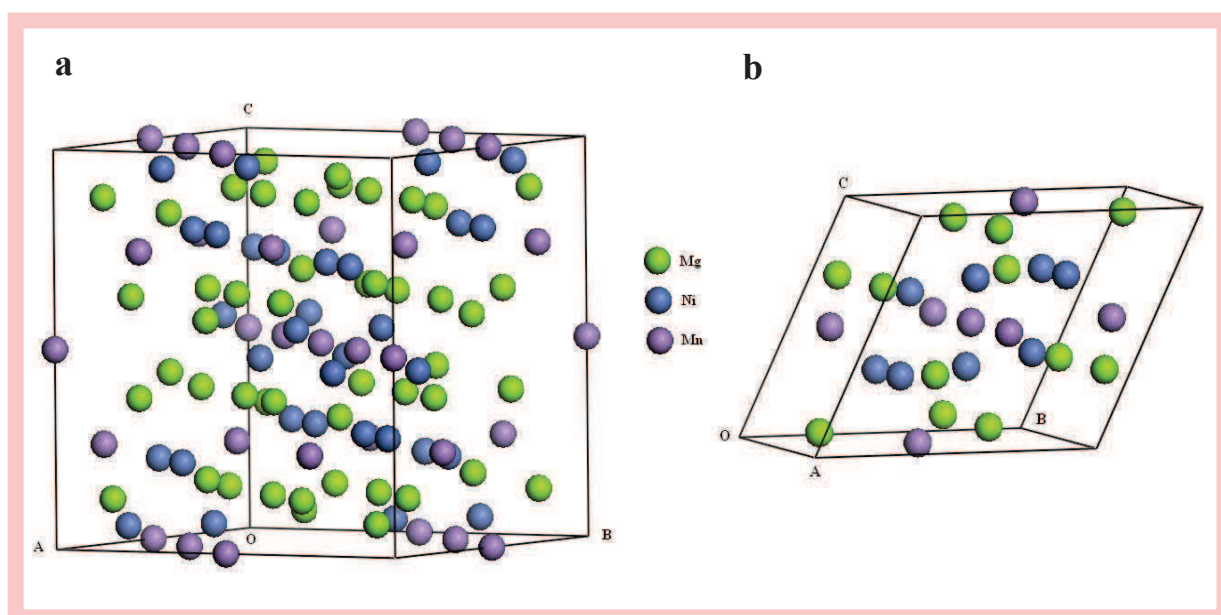


Fig. III.11 – Modèles de la maille élémentaire (a) et primitive (b) de la phase Mg_3MnNi_2 .

Le Tableau III.3 présente les valeurs obtenues par le calcul en comparaison avec les valeurs expérimentales. On remarque un parfait accord car la différence entre les deux est inférieure à 1.3%.

Par ailleurs, le calcul des enthalpies de formation dans le Tableau III.4 montre que le site de substitution préférentiel de Mn dans la maille de Mg_2Ni est $\text{Mg}(6i)$ parmi les quatre possibilités de substitution qui sont $\text{Mg}(6f)$, $\text{Mg}(6i)$, $\text{Ni}(3b)$ et $\text{Ni}(3d)$. La structure $\text{Mg}_9\text{Mn}_{3\text{Mg}(6i)}\text{Ni}_6$ construite en substituant 3 atomes de Mg dans les positions $\text{Mg}(6i)$, par trois atomes de Mn dans la maille élémentaire de Mg_2Ni est moins stable que Mg_2Ni . Au contraire, la phase cubique Mg_3MnNi_2 qui a la même composition que $\text{Mg}_9\text{Mn}_{3\text{Mg}(6i)}\text{Ni}_6$, possède une bonne stabilité.

III.1.3.2. Les structures électroniques

L'analyse partielle ou totale de la densité des états (PDOS ou DOS) des phases pures ou dopées a été effectuée afin d'étudier le mécanisme de la structure électronique sur le changement de la stabilité structurale. La Fig. III.12 représente la densité partielle ou totale des états Mg_2Ni , $\text{Mg}_{11}\text{Mn}_{\text{Mg}(6i)}\text{Ni}_6$, $\text{Mg}_{12}\text{Mn}_{\text{Ni}(3d)}\text{Ni}_5$, $\text{Mg}_9\text{Mn}_{3\text{Mg}(6i)}\text{Ni}_6$, Mg_3MnNi_2 et celle spin en haut et spin en

Tableau III.3 – Paramètres structuraux calculés et expérimentaux de Mg₂Ni et Mg₃MnNi₂

Composé	Paramètres de maille (Å)			Site atomique	Coordonnées fractionnaires					
	Expérimentaux		Calculés		Expérimentales			Calculées		
Mg ₂ Ni (<i>P6₂22</i>)	a	5.216(6) [54]	5.218	Mg (6f)	0.5	0	0.1149(2) [54]	0.5	0	0.1163
	c	13.20(6)	13.246	Mg (6i)	0.1635(6)	0.327	0	0.1642	0.3284	0
				Ni (3b)	0	0	0.5	0	0	0.5
				Ni (3d)	0.5	0	0.5	0.5	0	0.5
Mg ₃ MnNi ₂ (<i>Fd-3m</i>)	a	11.564 [55]	11.549	Mg (48f)	0.3239	0.125	0.125 [55]	0.3245	0.125	0.125
				Mn (16d)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
				Ni (32e)	0.70529	0.70529	0.70529	0.70534	0.70534	0.70534

Tableau III. 4– Énergie totale et enthalpie de formation des modèles

	Énergie totale (eV)		Enthalpy of formation (eV)		
	Maille élémentaire	Maille primitive	Maille élémentaire	Par unité de Mg ₃ MnNi ₂	Par atome
Mg ₂ Ni	-19817.2794		-3.2691		-0.1816
Mg ₁₁ Mn _{Mg(6f)} Ni ₆	-19496.4273		-2.7273		-0.1515
Mg ₁₁ Mn _{Mg(6i)} Ni ₆	-19496.4777		-2.7777		-0.1543
Mg ₁₂ Mn _{Ni(3b)} Ni ₅	-19115.3243		-2.1059		-0.1170
Mg ₁₂ Mn _{Ni(3d)} Ni ₅	-19115.3679		-2.1495		-0.1194
Mg ₃ MnNi ₂		-25141.5880		-1.0372	-0.1729
Mg ₉ Mn _{3Mg(6i)} Ni ₆	-18854.7660			-0.5622	-0.0937

bas (spin-resolved DOS) de Mn dans les états d . La ligne verticale en pointillés représente le niveau de Fermi E_F .

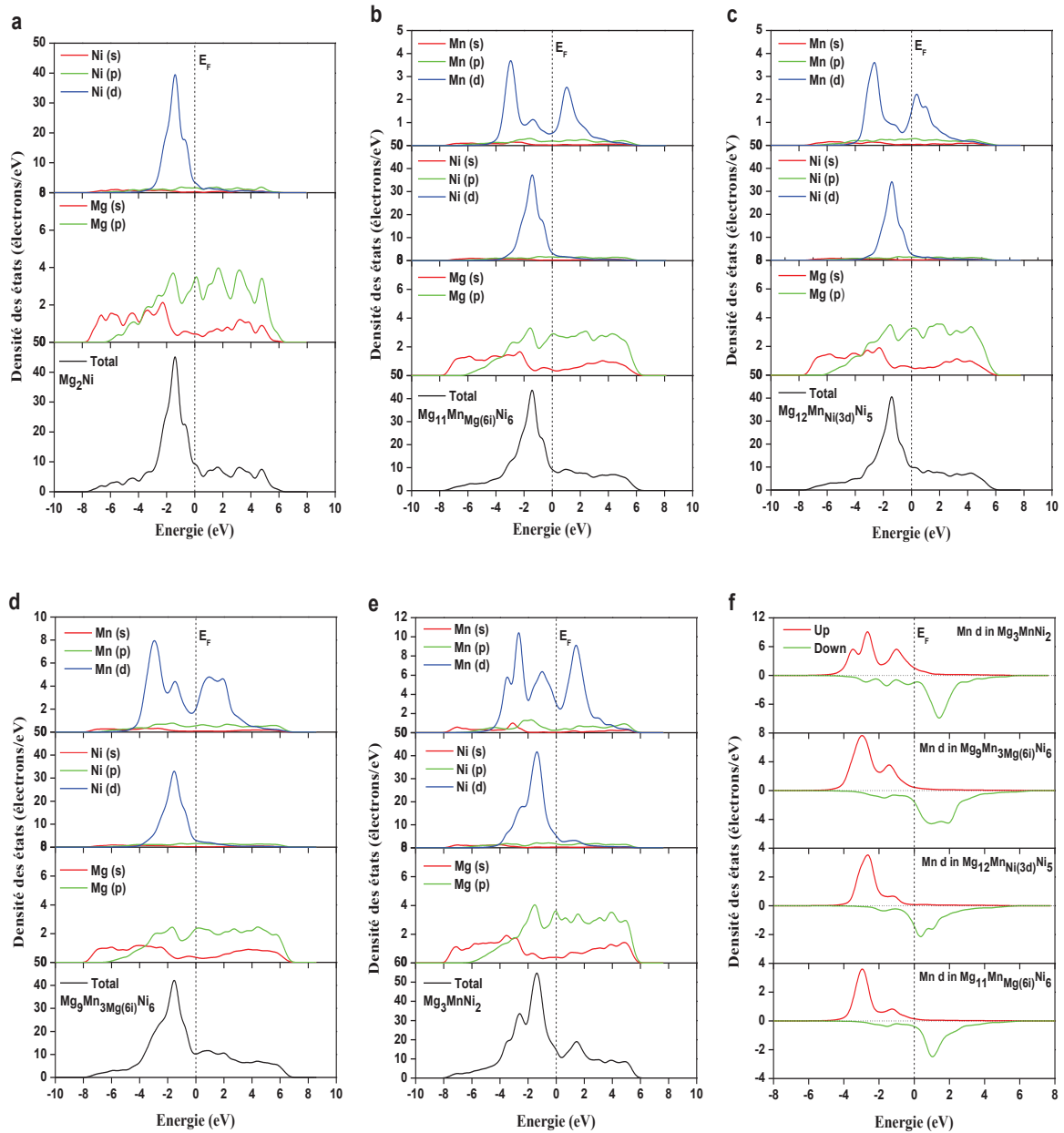


Fig.III.12 – Densité partielle ou totale des états Mg_2Ni , $Mg_{11}Mn_{Mg(6i)}Ni_6$, $Mg_{12}Mn_{Ni(3d)}Ni_5$, $Mg_9Mn_3Mg(6i)Ni_6$, Mg_3MnNi_2 et spin en haut et spin en bas (spin-resolved DOS) de Mn dans les états d . La ligne verticale en pointillés représente le niveau de Fermi E_F .

L'analyse DOS indique qu'il y a une forte hybridation entre les électrons s de Mg, p de Mg et d de Ni, qui contrôle la stabilité structurale de Mg_2Ni avec et/ou sans substitution de Mn. La substitution de Mn dans la maille élémentaire

de Mg_2Ni affaiblit l'interaction entre les électrons s de Mg, p de Mg et d de Ni et en particulier pour $\text{Mg}_9\text{Mn}_{3\text{Mg}(6i)}\text{Ni}_6$. La phase cubique Mg_3MnNi_2 possède une forte hybridation entre les orbitales Mn, Mg en conservant simultanément une forte liaison entre les électrons s de Mg, p de Mg et d de Ni. Les résultats obtenus par l'analyse DOS sont en accord avec le calcul des enthalpies de formation. Les résultats obtenus par calcul montrent que la stabilité des phases décroît graduellement selon l'ordre suivant : Mg_2Ni sans aucune substitution $> \text{Mg}_3\text{MnNi}_2 > \text{Mg}_2\text{Ni}$ avec substitution par Mn.

Tous les détails des résultats du chapitre III.1.3 sont publiés dans l'article référencé en Annexe 4.

III.2. Cas des alliages $\text{Mg}_{2-x}\text{Al}_x\text{Ni}$ ($x = 0, 0.25$) avec ou sans 5% en masse de nanotubes de carbone multiparois (5 wt. % MWCNTs) obtenus par mécanosynthèse

III.2.1. Etude structurale et morphologique

La Fig. III.13 présente les spectres de diffraction x des alliages Mg_2Ni , Mg_2Ni -MWCNTs, $\text{Mg}_{1.75}\text{Al}_{0.25}\text{Ni}$ et $\text{Mg}_{1.75}\text{Al}_{0.25}\text{Ni}$ -MWCNTs. On remarque qu'après 20h de broyage, Mg et Ni se transforment en Mg_2Ni et en une faible quantité de MgNi_2 (Fig.III.13a). Nous nous focaliserons sur Mg_2Ni car MgNi_2 ne réagit pas avec l'hydrogène [59]. La taille des cristallites et le taux de microdéformations de Mg_2Ni sont respectivement égaux à 7.5 nm et à 0.65%.

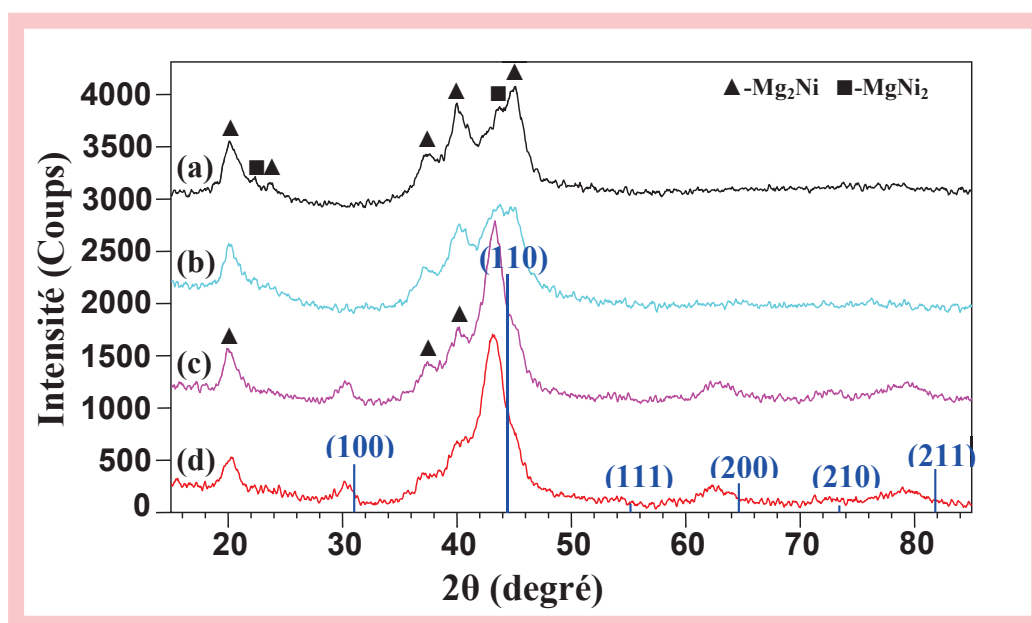


Fig. III.13 – Spectres de diffraction X des alliages Mg_2Ni (a), Mg_2Ni -MWCNTs (b), $\text{Mg}_{1.75}\text{Al}_{0.25}\text{Ni}$ (c) et $\text{Mg}_{1.75}\text{Al}_{0.25}\text{Ni}$ -MWCNTs (d). Les lignes verticales bleues indiquent les positions des pics standards de l'alliage AlNi.

On n'observe pratiquement pas de différence entre les Figs.III.13a et b. Par conséquent, l'addition des nanotubes de carbone n'affecte pas le spectre de diffraction des rayons X de Mg_2Ni . Ceci peut s'expliquer d'une part, par la faible quantité de nanotubes de carbone ajoutée pour générer une intensité de

diffraction suffisante et d'autre part, ils ne s'incorporent pas dans la structure de l'intermétallique Mg_2Ni [48, 49].

La Fig. III.13c présente le spectre de diffraction des rayons X de l'alliage $\text{Mg}_{1.75}\text{Al}_{0.25}\text{Ni}$. En comparant les spectres DRX des Figs. III.13a et c, on remarque l'apparition de nouveaux pics à cause de la substitution de Mg par Al dans l'alliage Mg_2Ni . On note la présence de la solution solide de type AlNi de paramètre de maille égal à $a = 2.948 \text{ \AA}$. Cette valeur est plus élevée que la valeur standard égale à 2.881 \AA (PDF 65-5171) mais en accord avec les mêmes solutions solides de la référence [70].

Le spectre DRX du composite $\text{Mg}_{1.75}\text{Al}_{0.25}\text{Ni}$ -MWCNT est illustré en Fig.III.13d. A partir de l'élargissement des pics de diffraction des solutions solides des alliages de type AlNi , la taille des cristallites et le taux de microdéformations sont estimés respectivement à 6.8 nm et à 0.85% .

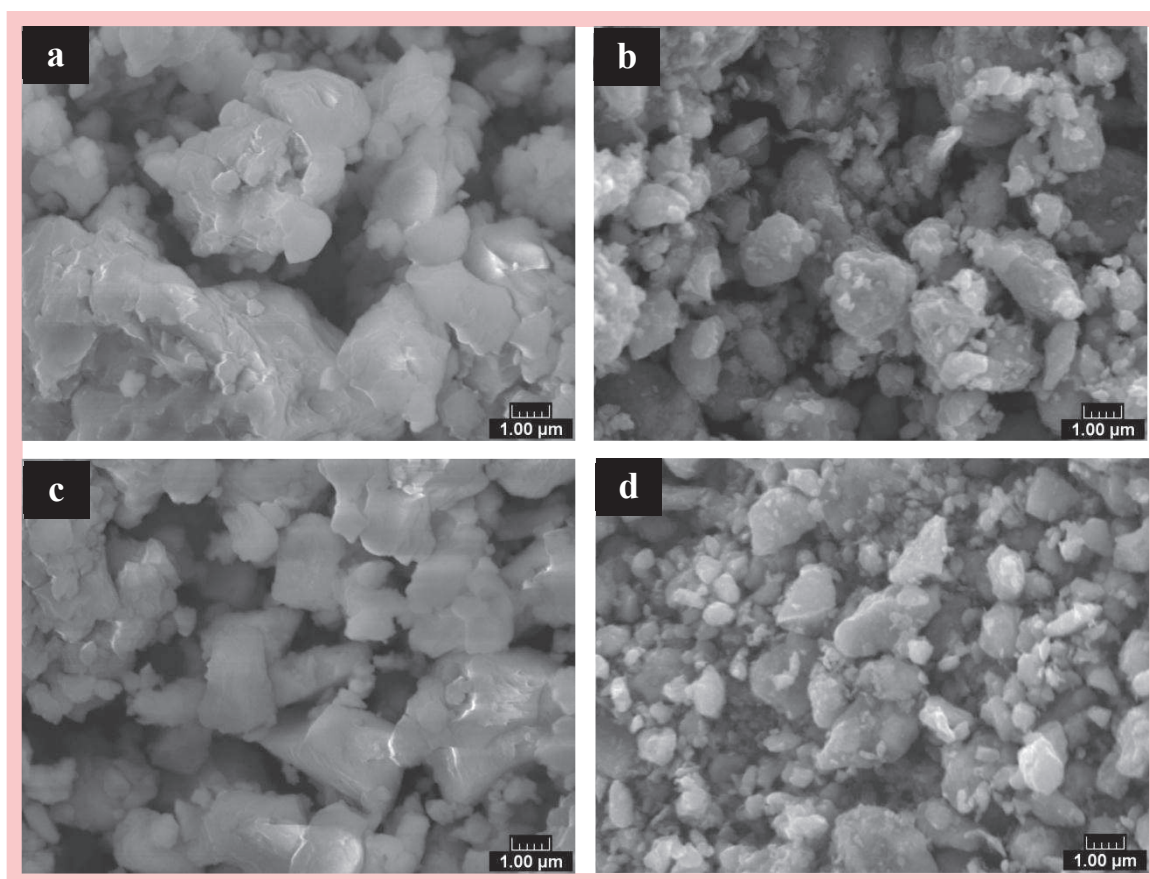


Fig. III.14 – Morphologies MEB des alliages broyés(a) Mg_2Ni (b) Mg_2Ni -MWCNTs (c) $\text{Mg}_{1.75}\text{Al}_{0.25}\text{Ni}$ et (d) $\text{Mg}_{1.75}\text{Al}_{0.25}\text{Ni}$ -MWCNTs.

La Fig. III.14 présente les morphologies obtenues par microscopie électronique à balayage des mêmes alliages broyés, elles sont typiques de celles

observées en références [29, 63]. À cause de la fonction de lubrifiant des nanotubes de carbone, les tailles de particules sont plus petites, l'agglomération est plus faible et la dispersion est meilleure dans les Figs. III.14 b et d par comparaison aux Figs. III.14 a et c.

La structure typique des nanotubes de carbone est illustrée en Fig.III.15. La Fig. III.15a indique que la longueur de ces nanotubes est égale à une centaine de nanomètres et peut atteindre l'échelle du micromètre. La Fig. III.15b présente l'image des nanotubes de carbone obtenue par microscopie électronique en transmission à haute résolution (HRTEM). Elle montre le nombre de parois et une grande cavité centrale qui pourrait fournir un canal facilitant le transport d'hydrogène [48, 71, 72].

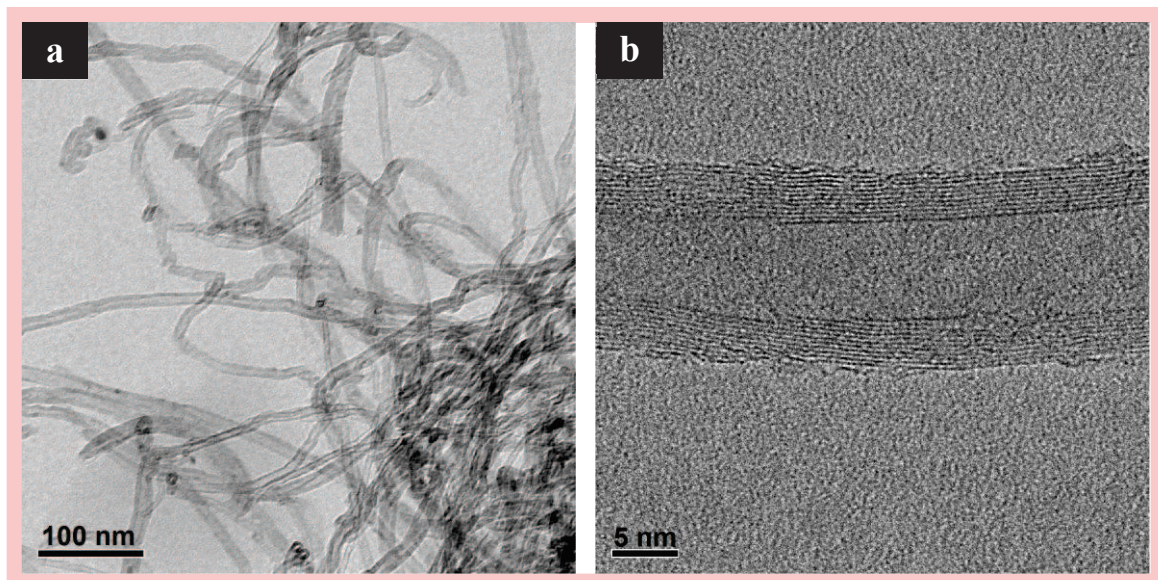


Fig. III.15 – Micrographies MET des nanotubes de carbone (MWCNTs): (a) image en champ clair (b) image à haute résolution (HRTEM).

Les Figs. III.16a et b montrent les images MET en champ sombre et en champ clair de l'alliage Mg_2Ni broyé pendant 20h. La taille des cristallites de l'alliage Mg_2Ni obtenue à partir de l'image en champ sombre est comprise entre 5 et 9 nm, proche de celle obtenue par DRX qui est égale à 7.5 nm. Le cliché de diffraction électronique correspondant à la surface sélectionnée (SAED) montre des anneaux indiquant ainsi le caractère nanocristallin de Mg_2Ni (Fig.III.16c). En plus, ce cliché montre de grands « halos » qui confirment la présence de phase amorphe.

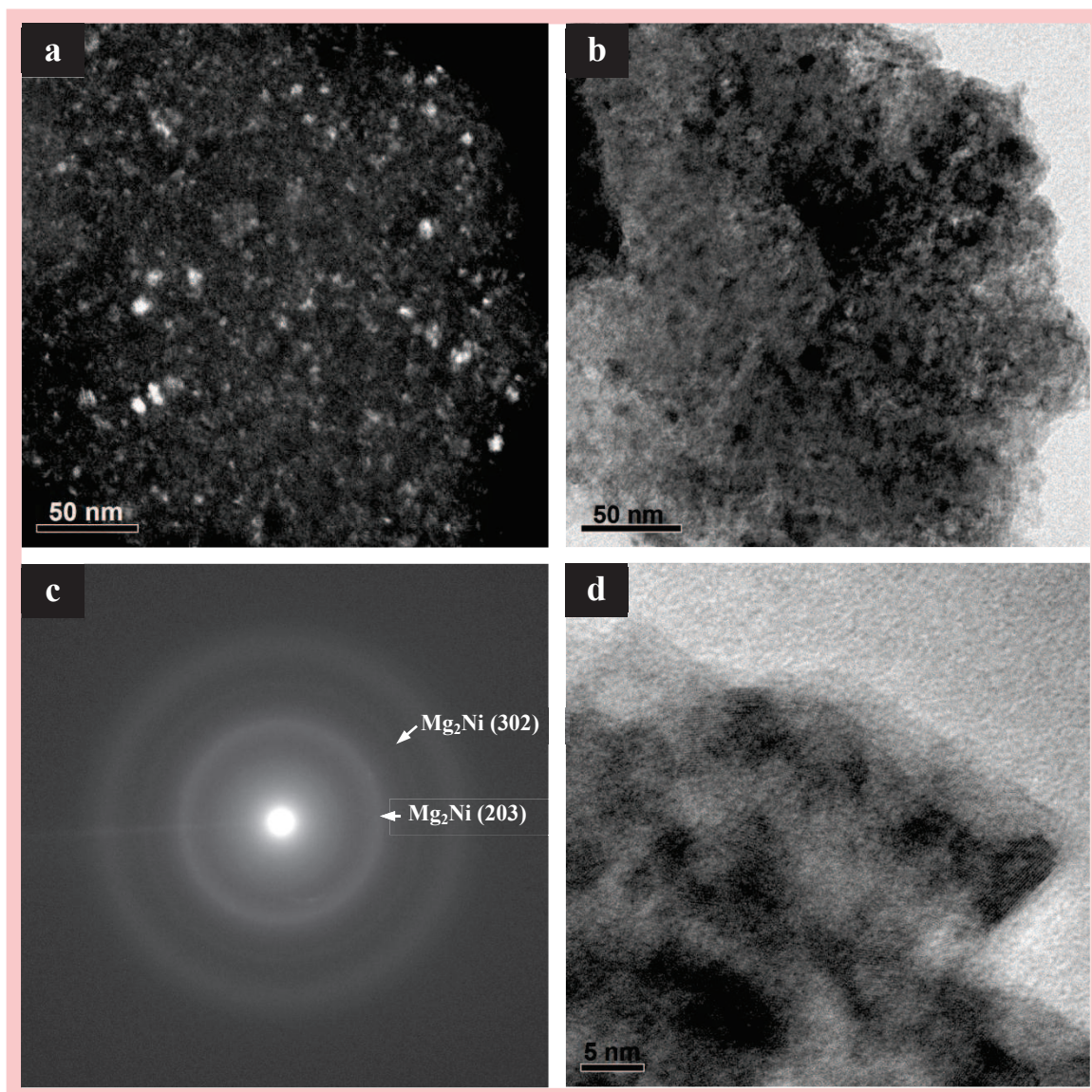


Fig. III.16 – Micrographies MET de l’alliage broyé Mg_2Ni : (a) image en champ sombre (b) image MET en champ clair (c) cliché de diffraction correspondant (SAED) (d) image à haute résolution (HRTEM).

La micrographie en champ clair obtenue par microscopie électronique en transmission met en évidence la dispersion des nanotubes de carbone sur la surface de l’alliage $\text{Mg}_{1.75}\text{Al}_{0.25}\text{Ni}$ (Fig. III.17). On observe qu’après 20h de broyage, les nanotubes de carbone sont plus courts par rapport à leur taille initiale à cause de leur collision avec les billes. Pierard et al. [73] ont observé le même comportement. Les nanotubes plus courts présentent l’avantage d’accélérer le passage de l’hydrogène dans leur cavité centrale. En plus, un

grand nombre de nanotubes de carbone s'aggrègent le long des joints de grains et des surfaces des particules de l'alliage $\text{Mg}_{1.75}\text{Al}_{0.25}\text{Ni}$.

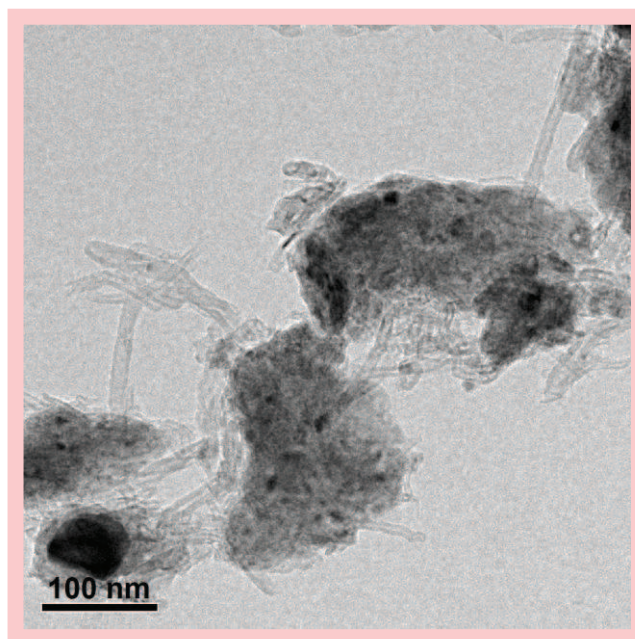


Fig. III.17 – Image MET en champ clair du composite $\text{Mg}_{1.75}\text{Al}_{0.25}\text{Ni}$ - MWCNTs.

III.2.2. Caractérisations des propriétés de stockage d'hydrogène

La capacité de décharge en fonction du nombre de cycles de tous les alliages broyés est illustrée en fig.III.18. Ils atteignent tous leur capacité de stockage maximale au bout du premier cycle en charge/décharge montrant ainsi de bonnes propriétés d'activation.

Après la substitution de Mg par Al, l'alliage formé $\text{Mg}_{1.75}\text{Al}_{0.25}\text{Ni}$ présente une capacité de décharge maximale plus élevée que celle de Mg_2Ni . D'autres travaux [43] ont montré que la capacité électrochimique de $\text{Mg}_{1.8}\text{Al}_{0.2}\text{Ni}$ est plus élevée que celle de l'alliage Mg_2Ni , par conséquent Al améliore les capacités de décharge maximale de ces alliages. L'alliage $\text{Mg}_{1.8}\text{Al}_{0.2}\text{Ni}$ élaboré par une méthode de diffusion n'atteint sa capacité de décharge maximale qu'au bout du troisième cycle. Ces auteurs [43] attribuent cette amélioration de la capacité de décharge à la formation de la nouvelle phase Mg_3AlNi_2 . Cependant, nous n'avons pas formé Mg_3AlNi_2 dans cette étude. L'addition de Al améliore aussi le comportement anti-corrosion en solution KOH.

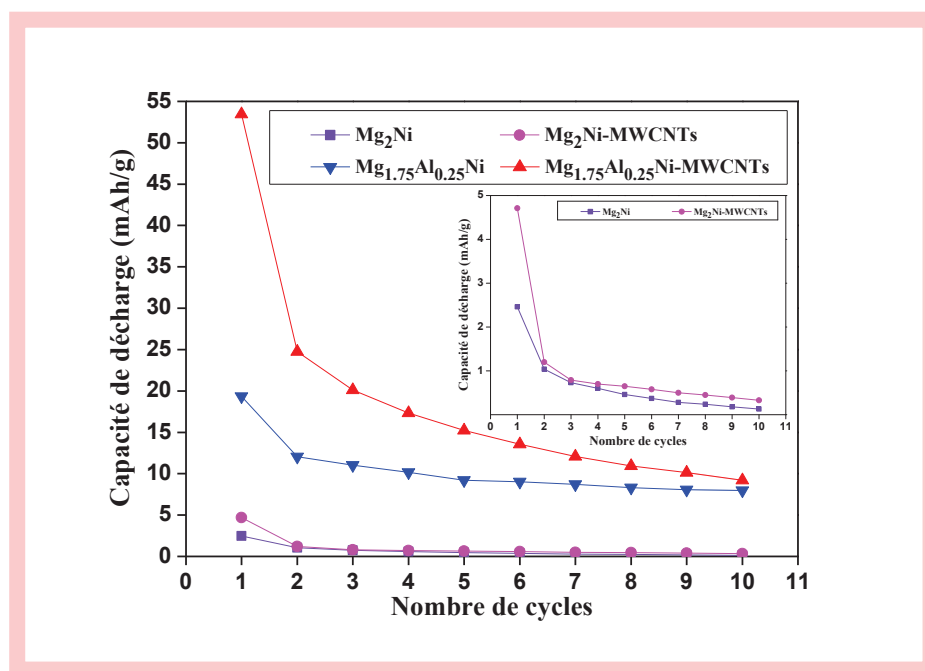


Fig. III.18 – Capacité de décharge en fonction du nombre de cycles de tous les alliages broyés. Le « zoom » montre l'agrandissement des courbes des alliages Mg₂Ni et Mg₂Ni-MWCNTs.

Après l'addition de 5% en masse de nanotubes de carbone multiparois, les deux composites Mg₂Ni-MWCNT et Mg_{1.75}Al_{0.25}Ni-MWCNT montrent respectivement de meilleures capacités de décharge maximale que les alliages Mg₂Ni et Mg_{1.75}Al_{0.25}Ni. Ce phénomène peut s'expliquer de la manière suivante :

- Comme cela a été observé par MEB, à cause de la fonction de lubrifiant des nanotubes de carbone, les tailles de particules sont plus petites, l'agglomération est plus faible et la dispersion est meilleure. Des particules plus fines raccourcissent la distance de diffusion de l'hydrogène et donc facilitent son accès aux parties intérieures des particules d'alliages. En plus, les surfaces des particules d'alliages s'agrandissent de manière significative, favorisant ainsi leur capacité à absorber l'hydrogène ;

- Comme cela a été montré par des images prises par MET et HRTEM, la majorité des nanotubes de carbone conservent leur structure tubulaire après broyage et entourent les particules d'alliages. Même après 11 cycles (Fig.III.19), ils préservent leur structure, ce qui démontre leur stabilité. Ces nanotubes de carbone avec une structure spécifique fournissent de bons canaux qui facilitent le passage de l'hydrogène.

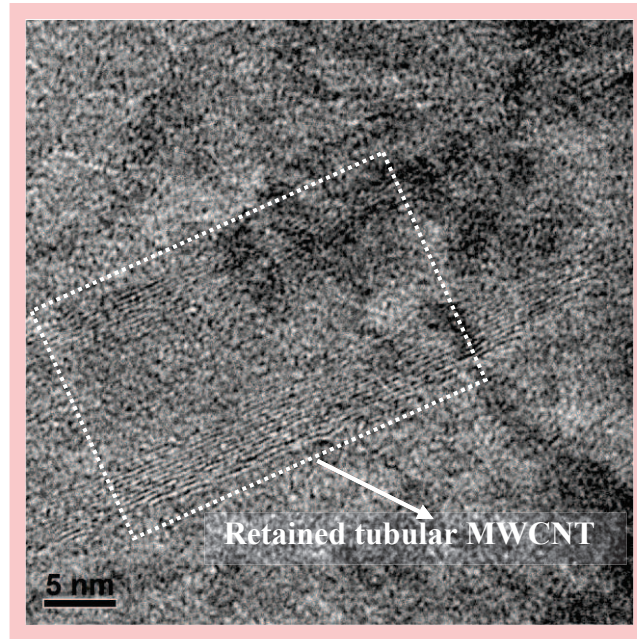


Fig. III.19 – Image HRTEM du composite $\text{Mg}_{1.75}\text{Al}_{0.25}\text{Ni}$ -MWCNTs après 11 cycles en charge/décharge.

Pour ces deux raisons, on en conclut que l'addition de 5% en masse de nanotubes de carbone améliore la capacité électrochimique de stockage d'hydrogène des alliages broyés.

L'addition de nanotubes de carbone est moins efficace que l'addition de Al pour améliorer la capacité de décharge. Lorsqu'ils sont ajoutés simultanément, une capacité de décharge plus élevée est observée dans le cas du composite $\text{Mg}_{1.75}\text{Al}_{0.25}\text{Ni}$ - MWCNT, par conséquent les nanotubes de carbone et Al ont des effets synergétiques sur la capacité de stockage d'hydrogène électrochimique.

Tous les alliages broyés montrent une tendance à la dégradation de leur capacité à cause de leur oxydation en milieu alcalin. L'amélioration du cycle de stabilité de l'électrode n'est pas satisfaisante suite à l'addition des nanotubes de carbone. Ce résultat est en accord avec les résultats obtenus en référence [74]. Les raisons probables de ce comportement sont que d'une part, les particules plus fines augmentent la capacité de décharge et que d'autre part, cet affinement diminue les propriétés anti-corrosion.

Tous les détails des résultats du chapitre III.2 sont publiés dans l'article référencé en Annexe 5.

CHAPITRE IV
CONCLUSION GÉNÉRALE ET
PERSEPECTIVES

CHAPITRE IV : CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

Parmi les différentes méthodes qui permettent d'améliorer les propriétés de stockage d'hydrogène de l'intermétallique Mg_2Ni , nous avons utilisé la substitution partielle des éléments et la mécanosynthèse. Notre travail a donc consisté à élaborer par mécanosynthèse les alliages Mg_2Ni avec substitution du nickel et du magnésium par d'autres éléments chimiques tels que Mn, Al.

Nous avons dans un premier temps substitué le nickel par le manganèse et synthétisé les alliages $\text{Mg}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x$ ($x=0, 0.125, 0.25, 0.375$) par mécanosynthèse. Les résultats obtenus sont résumés de la manière suivante :

- la substitution de Ni par Mn empêche la formation de la phase MgNi_2 qui ne réagit pas avec l'hydrogène ;

- la solubilité de Mn dans Mg_2Ni est faible ;

- lorsque le pourcentage de Mn augmente de $x=0$ à $x=0.375$, la taille des cristallites décroît de 12.5 nm pour atteindre 9.6 nm et croît ensuite jusqu'à 11.8 nm. La taille minimale des cristallites est obtenue pour $x=0.25$ tandis que le taux de microdéformations décroît de 1.39% à 0.82 % ;

- les tailles des sous-particules de l'alliage $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}$ sont plus petites que celles des autres compositions. Ceci indique que la substitution de Ni par Mn correspondant à la composition $x=0.25$ favorise l'accroissement des surfaces de l'intermétallique Mg_2Ni .

En ce qui concerne l'alliage $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.625}\text{Mn}_{0.375}$ broyé durant 48 h, nous avons mis en évidence la formation d'une nouvelle phase Mg_3MnNi_2 . Cette nouvelle phase est de structure cubique à faces centrées ($Fd-3m$) avec respectivement, un paramètre de maille, une taille des cristallites et un taux de microdéformations égaux à 1.1484 nm, 15.6 nm et 1.09%.

Le mécanisme de formation de cette nouvelle phase peut s'expliquer de la manière suivante : avec l'augmentation du temps de broyage, la structure de la phase Mg_2Ni est détruite et simultanément on a la formation d'une phase amorphe. On assiste ensuite à un réarrangement des atomes Mg, Ni et Mn pour former Mg_3MnNi_2 . Notons que les principaux pics caractéristiques de cette nouvelle phase apparaissent uniquement pour $x=0.375$ et pour une durée de broyage fixée à 48h. Tous les alliages incluant la phase Mg_3MnNi_2 , atteignent

leur capacité maximale de décharge au cours du premier cycle en charge/décharge indiquant ainsi d'excellentes propriétés d'activation.

Les capacités de décharge des alliages $\text{Mg}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x$ ($x=0, 0.125, 0.25, 0.375$) augmentent avec le temps de broyage. Pour une durée de broyage fixée à 16h et une augmentation du pourcentage de Mn, les capacités de décharge des alliages $\text{Mg}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.375$) décroissent de manière monotone. Pour 24 h de broyage, les capacités de décharge de ces mêmes alliages montrent une décroissance plus marquée, avec l'augmentation du pourcentage de Mn, à l'exception de l'alliage $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}$. Pour 48 h de broyage, les capacités de décharge augmentent lorsque le pourcentage de Mn augmente de 0.125 à 0.375. La substitution du Ni par Mn favorise les phases amorphes, ce qui explique une capacité de décharge plus élevée de l'alliage $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}$ par rapport à $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}$. La capacité élevée de l'alliage $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.625}\text{Mn}_{0.375}$ est due à la formation de la nouvelle phase Mg_3MnNi_2 .

Tous les alliages broyés montrent une dégradation de leur capacité. On note aussi l'apparition des pics de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ après 12 cycles en charge/décharge. $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ne dégrade pas seulement les alliages broyés mais augmente aussi la résistance des électrodes en empêchant le transfert de charges. Par conséquent, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ peut être considéré comme étant la cause principale de la dégradation de la capacité de décharge des alliages broyés.

Par ailleurs, l'amélioration du cycle de stabilité de l'alliage $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.625}\text{Mn}_{0.375}$ est due à la formation de la nouvelle phase Mg_3MnNi_2 . Cette dernière est toujours présente même après 12 cycles en charge/décharge, ce qui indique sa relative stabilité.

Le dopage substitutionnel par Mn de l'intermétallique Mg_2Ni et les structures électroniques de la phase Mg_3MnNi_2 ont été étudiées par la DFT en utilisant le programme CASTEP. Les résultats obtenus montrent que les paramètres de maille et les coordinations atomiques sont en parfait accord avec les résultats expérimentaux.

Le calcul des enthalpies de formation montre que le site de substitution préférentiel de Mn dans la maille de Mg_2Ni est $\text{Mg}(6i)$ parmi les quatre possibilités de substitution qui sont $\text{Mg}(6f)$, $\text{Mg}(6i)$, $\text{Ni}(3b)$ et $\text{Ni}(3d)$. La structure $\text{Mg}_9\text{Mn}_{3\text{Mg}(6i)}\text{Ni}_6$ construite en substituant 3 atomes de Mg dans les positions $\text{Mg}(6i)$, par trois atomes de Mn dans la maille élémentaire de Mg_2Ni

est moins stable que Mg_2Ni . Au contraire, la phase cubique Mg_3MnNi_2 qui a la même structure que $\text{Mg}_9\text{Mn}_{3\text{Mg(6i)}}\text{Ni}_6$, possède une bonne stabilité.

L'analyse partielle ou totale de la densité des états (PDOS et DOS) des phases pures ou dopées a été effectuée afin d'étudier le mécanisme de la structure électronique sur le changement de la stabilité structurale. L'analyse DOS indique qu'il y a une forte hybridation entre les électrons s de Mg, p de Mg et d de Ni, qui contrôle la stabilité structurale de Mg_2Ni avec et/ou sans substitution de Mn. La substitution de Mn dans la maille élémentaire de Mg_2Ni affaiblit l'interaction entre les électrons s de Mg, p de Mg et d de Ni et en particulier pour $\text{Mg}_9\text{Mn}_{3\text{Mg(6i)}}\text{Ni}_6$. La phase cubique Mg_3MnNi_2 possède une forte hybridation des orbitales Mn, Mg en conservant simultanément une forte liaison entre les électrons s de Mg, p de Mg et d de Ni. Les résultats obtenus par l'analyse DOS sont en accord avec les calculs des enthalpies de formation. Les résultats obtenus par calcul montrent que la stabilité des phases décroît graduellement selon l'ordre suivant : Mg_2Ni sans aucune substitution $> \text{Mg}_3\text{MnNi}_2 > \text{Mg}_2\text{Ni}$ avec substitution par Mn.

Dans un second temps, nous avons élaboré les alliages $\text{Mg}_{2-x}\text{Al}_x\text{Ni}$ ($x = 0, 0.25$) + 5 wt. % MWCNT par mécanosynthèse et étudié leur effet synergétique sur les propriétés de stockage d'hydrogène. Tous les alliages broyés atteignent leur capacité de stockage maximale dès le premier cycle en charge/décharge, ce qui indique qu'ils possèdent de bonnes propriétés d'activation. Après la substitution de Mg par Al, l'alliage formé $\text{Mg}_{1.75}\text{Al}_{0.25}\text{Ni}$ présente une capacité de décharge maximale plus élevée que celle de Mg_2Ni . En plus, l'addition de Al améliore le comportement anti-corrosion en solution KOH.

Après l'addition de 5% en masse de nanotubes de carbone multiparois, les deux composites Mg_2Ni -MWCNT et $\text{Mg}_{1.75}\text{Al}_{0.25}\text{Ni}$ -MWCNT montrent respectivement, de meilleures capacités de décharge maximale que les alliages Mg_2Ni et $\text{Mg}_{1.75}\text{Al}_{0.25}\text{Ni}$.

L'addition de nanotubes de carbone est moins efficace que celle de Al pour l'amélioration de la capacité de décharge. Lorsqu'ils sont ajoutés simultanément, une capacité de décharge plus élevée est observée dans le cas du composite $\text{Mg}_{1.75}\text{Al}_{0.25}\text{Ni}$ -MWCNT. Par conséquent, les nanotubes de carbone et l'aluminium ont des effets synergétiques sur la capacité de stockage d'hydrogène électrochimique.

Tous les alliages broyés montrent une tendance à la dégradation de leur capacité à cause de leur oxydation en milieu alcalin. L'amélioration du cycle de stabilité des électrodes n'est pas satisfaisante après l'addition des nanotubes de carbone.

La substitution partielle des éléments Mg et Ni améliore les propriétés électrochimiques des alliages de type Mg_2Ni . Il est donc important de continuer à élaborer de nouveaux alliages à base de magnésium pour développer encore la technologie du stockage d'hydrogène. Nous envisageons ainsi d'étudier l'effet de la substitution de Mg par Ti sur les propriétés de stockage d'hydrogène dans le cas de l'alliage Mg_2Ni .

Par ailleurs, Il a été montré que le graphite, le fullerène, le carbone activé, le carbone noir et les nanotubes de carbone ont des effets positifs sur les propriétés de stockage dans le cas des alliages à base de magnésium. C'est pourquoi, on peut envisager l'addition de ces matériaux « carbonés » aux alliages de type Mg_2Ni afin d'améliorer leurs propriétés de stockage d'hydrogène.

Les perspectives de ce travail concernent aussi l'aspect théorique qui, par l'intermédiaire de la modélisation de la structure des alliages élaborés, permettra de prédire ou de confirmer les résultats expérimentaux.

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Stan CI. Thèse présentée à l'Université de Bucarest (2008).
- [2] Schlapbach L, Züttel A. Nature 2001;414 :353–8.
- [3] Massicot B. Thèse présentée à l'Université Paris XII (2009).
- [4] Petit Frérey MA. Thèse présentée à l'Université Paris XII (2008).
- [5] Van Essen RM, Buschow KHJ . Mater Res Bull 1980; 15 :1149–55.
- [6] Flanagan TB. Thermodynamics of metal-gas reaction. In: Grandjean F, Long GJ, Buschow KHJ, editors. Interstitial Intermetallic Alloys 1994; 281:46–76.
- [7] Balasubramaniam R. J Alloys Compd 1997 ;253-254:203–6.
- [8] Flanagan TB et al. J Less Common Metals 1982; 83:127–41.
- [9] Lemort L. Thèse présentée à l'Université Paris XII (2010).
- [10] ASM International, Binary Alloy Phase Diagrams, Second Edition Plus Updates, 1996.
- [11] Villars P et al. Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallics, Phases – Second Edition 1991.
- [12] Reilly JJ et al. Inorg Chem 1968;7 : 2254–6.
- [13] Zeng K et al. J Alloys Compd 1999; 283:213-24.
- [14] Janot R et al. Intermetallics 2006; 14:163–9.
- [15] Guiose B. Thèse présentée à l'Université Paris XII (2007).
- [16] Roquefere JG. Thèse présentée à l'Université Bordeaux I (2009).
- [17] Bergeron G. Mémoire (M.Sc.) présenté à l'Université Laval (2001).
- [18] Campesi R. Thèse présentée à l'Université Paris XII (2008).
- [19] Prigent J. Thèse présentée à l'Université Paris XI (2008).
- [20] Chen H et al. Progress in Natural Science, 2009;19:291–312.
- [21] Delmas C et al. Nature Materials,2008;7:665–71
- [22] Willems JJG. Philips Journal of Research. 1984;3:1-94
- [23] Percheron-Guégan A et al. Proceedings of the International Symposium Hydrides for Energy Storage, A.F. Andersen and A.J. Maeland, Pergamon, Geilo, Norway, Oxford (1978), p.485–490.
- [24] Clefs du CEA n°50/51 (2004-2005).
- [25] Zaluski L et al. J Alloys Compd 1995;217:245–9.
- [26] Zaluski L et al. J Alloys Compd 1995;217: 295–300.
- [27] Huot J et al. J Alloys Compd 1998;266 :307–10.
- [28] Zhang YH et al. J Alloys Compd 2008;450 :208–14.
- [29] Gasiorowski A et al. J Alloys Compd 2004;364:283-8.
- [30] Yuan HT et al. J Alloys Compd 2000;309 : 208–11.
- [31] Hima Kumar L et al. J Alloys Compd 2008;461:72–6.
- [32] Zaluski L et al. J Alloys Compd 1997;253–254 :70–9.
- [33] Yang HB et al. J Alloys Compd 2002;330–332:640–644.
- [34] Kohno T, Kanda M. J Electrochem Soc 1997;144: 2384–8.
- [35] Tsushio Y, Akiba E. J Alloys Compd 1998;267 : 246–51.

- [36] Jurczyk M et al. Mater Sci Eng B 2004;108: 67–75.
- [37] Garcia GN et al. Phys Rev B 1999;59 :11746–54.
- [38] Zhang J et al. J Phys Chem Solids 2009;70:32–9.
- [39] Myers WR et al. J Appl Phys 2002;91:4879–85.
- [40] Jasen PV et al. Int J Hydrogen Energy 2007;32 : 4943–8.
- [41] Takahashi Y et al. J Alloys Compd 1996;242 : 98–107.
- [42] Van Setten MJ et al. Phys Rev. B 2007;76 :075125.
- [43] Yuan HT et al. J Alloys Compd 2000; 309:208–11.
- [44] Gasiorowski A et al. J Alloys Compd 2004;364:283–8.
- [45] Orimo S et al. J Alloys Compd 1998;266:L1–3.
- [46] Wang LB et al. J Alloys Compd 2004;385: 304–8.
- [47] Zhang J et al. Int J Hydrogen Energy 2011;36:5375–82.
- [48] Pandey SK et al. Int J Hydrogen Energy 2009;34: 9379–84.
- [49] Aminorroaya S et al. Int J Hydrogen Energy 2010;35:4144–53.
- [50] Gaffet E, Le Caër G. Les nanosciences 2. Nanomatériaux et nanochimie, collection Echelles sous la direction de M. Lahamani, C. Brechignac et P. Houdy, pp 437–451.
- [51] Bobet JL et al. Int J Hydrogen Energy 2007 ;32 :2422–8.
- [52] Williamson GK, Hall WH. Acta Metall 1953;1 : 22–31.
- [53] Born M, Oppenheimer R. Ann Physik 1927;84:457–84.
- [54] Hohenberg P, Kohn W. Phys Rev B 1964;136: 864–71.
- [55] Kohn W, Sham LJ. Phys Rev A 1965;140: 1133–8.
- [56] Segall M D et al. J Phys: Condens Matter 2002;14 : 2717–44.
- [57] Parr RG, Yang W. Density-functional theory of atoms and molecules 1989, Oxford.
- [58] Clark SJ et al. Z Kristallogr 2005;220: 567–70.
- [59] Terzieva M et al. J Alloys Compd 1998;267 : 235–9.
- [60] Liang G et al. J Alloys Compd 1995;223: 111–4.
- [61] Liu W et al. J Power Sources 1996;58:243–7.
- [62] Lei YQ et al. Z Phys Chem 1994;183: 379–84.
- [63] Ebrahimi-Purkani A, Kashani-Bozorg SF. J Alloys Compd 2008;456:211–5.
- [64] Hsu F et al. J. Power Sources 2010;195:374–9.
- [65] Niu H, Northwood DO. Int J Hydrogen Energy 2002;27:69–77.
- [66] Huang LJ et al. J Power Sources 2006;160:684–7.
- [67] Zhang Y et al. Int J Hydrogen Energy 2009;34:8144–51.
- [68] Schefer J et al. J. Less-Common Met 1980;74: 65–73.
- [69] PDF No. 00-057-0388, International Centre for Data Diffraction.
- [70] Parente A et al. J Alloys Compd 2009;477: 420–4.
- [71] Ranjbar A et al. Int J Hydrogen Energy 2010;35:7821–6.
- [72] Yao XD et al. J Phys Chem B 2006;110:1697–703.
- [73] Pierard N et al. Chem Phys Lett 2001;335:1–8.
- [74] Gao XP et al. J ElectrochemSoc 2002;149:A1616–9.

ANNEXES

ANNEXE 1:

Huang LW, Elkedim O. Mg-Ni-based systems for hydrogen storage. Chapter to be published in Handbook of Nanomaterials for Hydrogen Storage.

ANNEXE 2:

Huang LW, Elkedim O, Moutarlier V. Synthesis and characterization of nanocrystalline Mg_2Ni prepared by mechanical alloying: Effects of substitution of Mn for Ni. Journal of Alloys and Compounds 2010 ; 504S : S311–4.

ANNEXE 3 :

Huang LW, Elkedim O, Jarzebski M, Hamzaoui R, Jurczyk M. Structural characterization and electrochemical hydrogen storage properties of $\text{Mg}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.375$) alloys prepared by mechanical alloying. International Journal of Hydrogen Energy 2010 ; 35: 6794-803.

ANNEXE 4 :

Huang LW, Elkedim O, Hamzaoui R. First principles investigation of the substitutional doping of Mn in Mg_2Ni phase and the electronic structure of Mg_3MnNi_2 phase. Journal of Alloys and Compounds 2011; 509S : S328–33.

ANNEXE 5:

Huang LW, Elkedim O, Nowak M, Jurczyk M, Chassagnon R, Meng DW. Synergistic effects of multiwalled carbon nanotubes and Al on the electrochemical hydrogen storage properties of Mg_2Ni -type alloy prepared by mechanical alloying. International Journal of Hydrogen Energy 2012 ; 37 : 1538-45.

ANNEXE 1

Huang LW, Elkedim O. Mg-Ni-based systems for hydrogen storage. Chapter to be published in Handbook of Nanomaterials for Hydrogen Storage.

Mg-Ni-based systems for hydrogen storage

L.W. Huang ^{a,*}, O. Elkedim ^{a,*}

^a FEMTO-ST, MN2S, Université de Technologie de Belfort-Montbéliard, Site de Sévenans, 90010 Belfort cedex, France

*Corresponding author. Tel.: + 33 3 84583545 ; Fax: + 33 3 84583000

E-mail address: liwu.huang@utbm.fr (L.W. Huang); omar.elkedim@utbm.fr (O. Elkedim)

1. Introduction

Mg-Ni-based alloys are considered to be promising candidates for hydrogen storage applications because of their low cost, light weight and rich mineral resources, as well as high theoretical hydrogen storage capacity (assuming the formation of Mg_2NiH_4 , it is 3.6 mass%, equivalent to 999 mAh/g for the discharge capacity, which is approximately 2.7 times that of LaNi_5 [1]). However, the high thermodynamical stability, sluggish hydriding/dehydriding kinetics and poor cycle stability of Mg-Ni-based alloys become the obstacle for the practical use for hydrogen storage.

In this chapter, firstly, the fundamental data on Mg-Ni-based systems and their hydrides are briefly summarized, including phase diagrams, crystal structures and thermodynamical properties etc. Meantime, the phase compositions of Mg-Ni-based alloys, especially nanostructured and amorphous phases are discussed. Secondly, the methods of improving hydrogen storage properties of Mg-Ni-based systems, such as (1) partial element substitution; (2) adding suitable catalysts; (3) adding carbon materials; (4) different preparing methods for synthesizing Mg-Ni-based alloys, are presented. Thirdly, first principles investigation on Mg-Ni-based alloys (including substitutional doping of other elements) and their hydrides (e.g. high temperature (HT)- Mg_2NiH_4 and low temperature (LT)- Mg_2NiH_4) is discussed. Finally, the conclusions are given.

2. Fundamental data of Mg_2Ni and its hydrides

Fig.1 shows the Mg-Ni binary phase diagram, and it can be seen that there are two stable compounds, namely MgNi_2 and Mg_2Ni . MgNi_2 does not react with H_2 at pressures up to 27.6 bar and temperatures up to 350°C . Whereas, Mg_2Ni reacts readily with H_2 at 20.7 bar and 325°C [2].

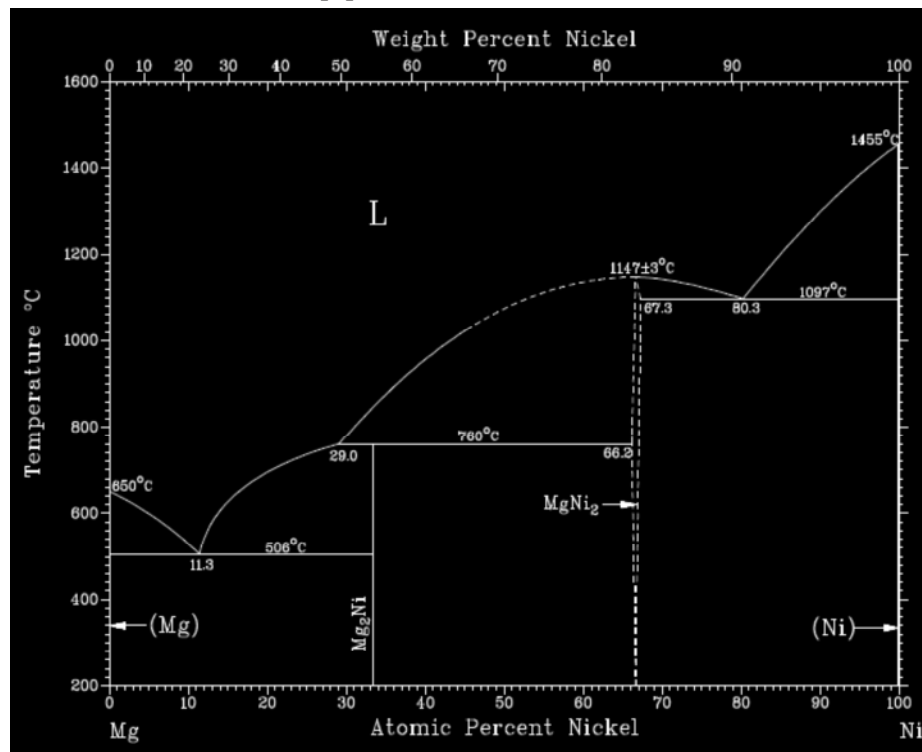


Fig. 1 Mg-Ni binary phase diagram [4]

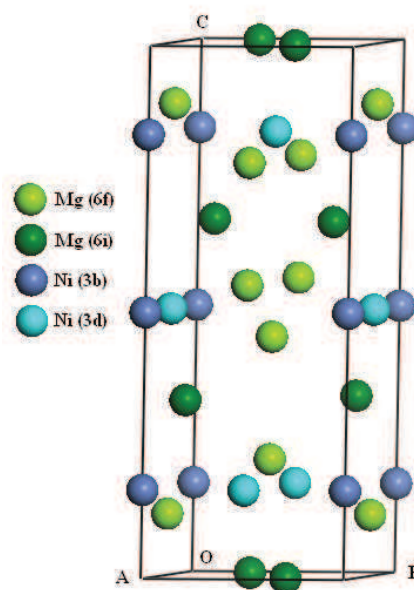


Fig. 2 Models of the unit cell of Mg_2Ni

The structure of Mg₂Ni phase is shown in Fig. 2. Its unit cell belongs to the space group P6₂22 with lattice parameters $a=5.216(6)$ Å, $c=13.20(6)$ Å [3]. The Mg₂Ni unit cell contains 6 formula units, and therefore it can be expressed as Mg₁₂Ni₆. The 12 Mg atoms occupy *6f* and *6i* lattice sites, while 6 Ni atoms occupy *3b* and *3d* lattice sites. The different lattice sites are denoted by the balls in different colors as shown in Fig.2.

Upon hydrogenation, in the first stage, hydrogen dissolves in the Mg₂Ni phase to the extent that the ratio of H/(Mg + Ni)≅0.1 according to the reaction (1.1)



When hydrogen is absorbed by Mg₂Ni beyond 0.3 H per unit formula, the system undergoes a structural rearrangement to the stoichiometric complex hydride Mg₂NiH₄ according to the reaction (1.2)



In a word, Mg₂Ni reacts with hydrogen to form the hydride phase Mg₂NiH₄ according the reversible reaction (1.3)



Therefore the theoretical gravimetric hydrogen storage capacity of Mg₂Ni alloy is 3.6%. Additionally, metastable oversaturated phases, such as Mg₂NiH [5], Mg₂NiH_{1.2} [6] and Mg₂NiH_{1.8} [7] have also been reported. Mg₂NiH₄ hydride has two polymorphs: low temperature (LT)-Mg₂NiH₄ (monoclinic) and high temperature (HT)-Mg₂NiH₄ (cubic). The transition temperature is between 210 and 240°C [8]. The unit cells of these two polymorphs are exhibited in Fig. 3. It can be seen from Fig. 3a that the LT phase has monoclinic symmetry with space group *C2/c* ($a = 14.343(5)$ Å, $b = 6.4038(10)$ Å, $c = 6.4830(13)$ Å, $\beta = 113.52(4)^\circ$) [8]. The monoclinic Mg₂NiH₄ unit cell contains 8 formula units, which can be expressed as Mg₁₆Ni₈H₃₂. It contains four types of symmetry-independent H atoms (*8f*), which surround Ni atoms (*8f*) in nearly regular tetrahedral configurations. The unit cell of the HT-Mg₂NiH₄ is shown in Fig. 3b. Its unit cell belongs to the space group *Fm-3m* with lattice parameter $a=6.507(2)$

Å [9]. The metal atoms exhibit an anti-fluorite arrangement. Ni and Mg atoms occupy the cation ($4a$) and anion ($8c$) sites, respectively, whereas the H distribution has not been completely determined by diffraction methods. García et al [10] calculated the electronic properties of cubic Mg_2NiH_4 for different hydrogen configurations and concluded that the minimum-energy configuration corresponds to a tetrahedrally distorted square-planar distribution of hydrogen atoms around the nickel atom. They also indicated that the regular tetrahedral arrangement as shown in Fig. 3b produced a semiconductor with an indirect gap of 1.17eV, which is in agreement with experimental results [11]. In both HT and LT- Mg_2NiH_4 , the bonding interaction between Ni and H is stronger than that between Mg and H, and hydrogen is bonded with nickel in a mixed ionic–covalent bonding to form a complex $[\text{NiH}_4]^{4-}$ which in turn bonds ionically to the Mg^{2+} ions.

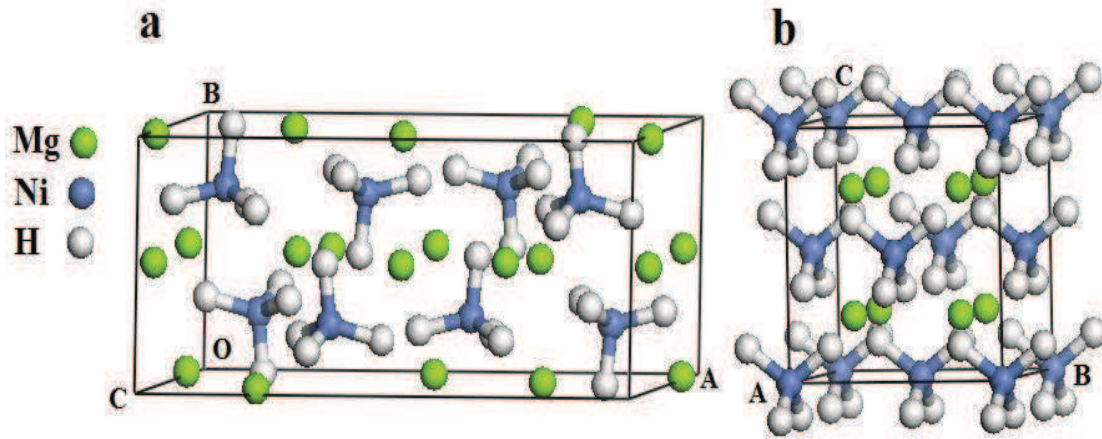


Fig. 3 Models of the unit cells of LT- Mg_2NiH_4 (a) and HT- Mg_2NiH_4 (b)

Though Mg_2NiH_4 possesses a high hydrogen storage capacity, it is too stable in terms of thermodynamics (requiring 280°C for 1bar hydrogen [12]). The enthalpy of formation of Mg_2NiH_4 is -64.5 kJ/mol H_2 [2], whereas the attractive enthalpy change for hydrogen storage is between 30 and 48 kJ/mol H_2 [12]. Therefore, its thermodynamic property should be improved at first in order to launch it into practical application for hydrogen storage.

3. Amorphous and nanostructured phases of Mg-Ni-based systems

The hydrogen storage properties of conventional polycrystalline Mg_2Ni are rather poor, and therefore amorphous and nanocrystalline phases of Mg-Ni-based systems are often introduced for improving the hydrogen storage properties.

Amorphous structures, metastable in terms of thermodynamics, differ from the equilibrium, crystalline state essentially in the local configuration of atoms. The lack of a crystallographically defined structural unit results in a distribution of local atomic positions in the structure of the glass. As a consequence, amorphous structure can provide a wide distribution of the available sites for hydrogen [13-15]. Therefore, the hydrogenation behaviour of the amorphous structure is totally different from that of the thermodynamically stable, crystalline material, although both materials may have identical composition. The results of the high-resolution ^1H -NMR measurements [16] also indicated that the local environment of hydrogen in amorphous MgNi exhibited an intermediate character between those in Mg_2NiH_4 with stable mixed ionic-covalent bonding and in $\text{Mg}_2\text{NiH}_{0.3}$ with weak metallic bonding of hydrogen solution. Orimo and Fujii [17] indicated that the dehydriding temperature of amorphous MgNi under argon was lower than that of conventional Mg_2NiH_4 .

Nanocrystalline metals are different in microstructure from both polycrystalline and amorphous phases. Because of the reduction of crystallite size, the large number of interfaces and grain boundaries are produced, which can enhance the solubility and provide easier channel for the diffusion of hydrogen atoms, avoiding the long-range diffusion of hydrogen through an already formed hydride. It has been reported that the introduction of nanocrystalline Mg_2Ni decreased the dehydriding temperature of Mg_2NiH_4 [17].

It is worthy to point out that, amorphous and nanocrystalline phases often coexist and the nanocrystallites are embedded in the amorphous matrix. This microstructure characteristic is favourable for the hydrogen storage [18], which may be explained by an interaction between the amorphous regions of grain boundaries and the nano-grains. The amorphous region is hydrogenated first, expands and so puts the encased nano-grains under pressure, thus showing synergistic effects on the hydrogen storage properties of Mg_2Ni -type alloy. Orimo and Fujii [17] reported that the maximum hydrogen concentrations of the three regions had been experimentally determined to be 0.3% in the grain region of nanocrystalline Mg_2Ni , 4.0% in the interface between Mg_2Ni grains and 2.2% in the amorphous region. Yamamoto et al [19] studied the formation process of amorphous MgNi by milling Mg_2Ni and Ni powders. Fig. 4 exhibits the schematic illustrations of the formation process of amorphous MgNi phase. As shown in Fig. 4a, the nanocrystalline Mg_2Ni consists of the Mg_2Ni nanocrystals (intra-grain) and surrounding disordered region (inter-grain). In Fig. 4b, Ni is kneaded in the extremely thin plates and stacks together with nanocrystalline

Mg₂Ni. Kneaded Ni metal reacts with the inter-grain region to form amorphous phase at the interfaces. Finally, metastable amorphous phase of MgNi is completely formed as shown in Fig. 4c.

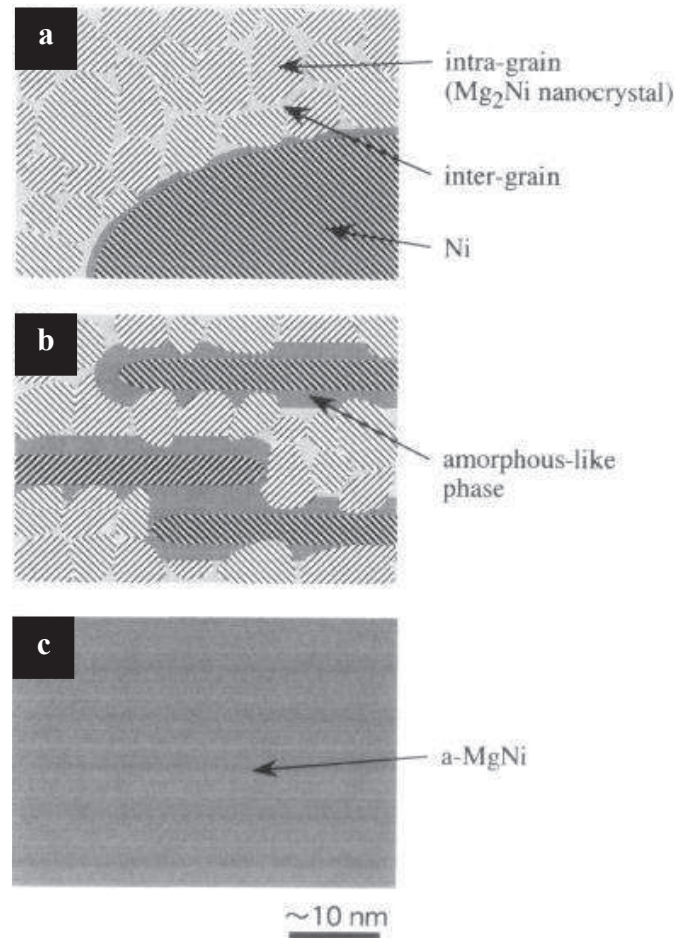


Fig. 4 Schematic illustrations of the formation process of amorphous-MgNi phase during mechanical alloying [19]

4. Methods of improving hydrogen storage properties of Mg-Ni-based systems

4.1. Partial element substitution

Partial element substitution could change the composition of milled alloys and even introduces new phases. Therefore, this method has been widely used to improving hydrogen storage properties of Mg-Ni-based alloys.

4.1.1. Substitution for Mg

Al. The partial substitution of Al for Mg could result in the formation of Al₂O₃

protective film on the surface of matrix alloy. The Al_2O_3 plays a role of an inhibitor against further corrosion of the alloy. Therefore, the partial substitution of Al for Mg can prolong the cycle life of Mg_2Ni alloy [20]. Wang et al [21] synthesized $\text{Mg}_{2-x}\text{Al}_x\text{Ni}$ ($0 \leq x \leq 0.6$) series alloys by interdiffusing Mg, Ni and Al powders together and investigated the effects of partial substitution of Al for Mg on the structure and electrochemical performance. They found that a new compound, Mg_3AlNi_2 was formed and the electrochemical capacity and cycle life of alloy electrodes increased markedly with increasing amount of this new compound in alloys. The alloys containing this new compound presented excellent electrochemical performance. Mg_3AlNi_2 is first reported to be synthesized by Lü et al [22]. It belongs to $Fd-3m$ with a cell parameter $a=1.15474(2)$ nm and $Z=16$. Its unit cell is shown in Fig. 5. Mg_3AlNi_2 is considered to be a promising hydrogen storage material for future use in hydrogen storage systems and Ni–MH batteries.

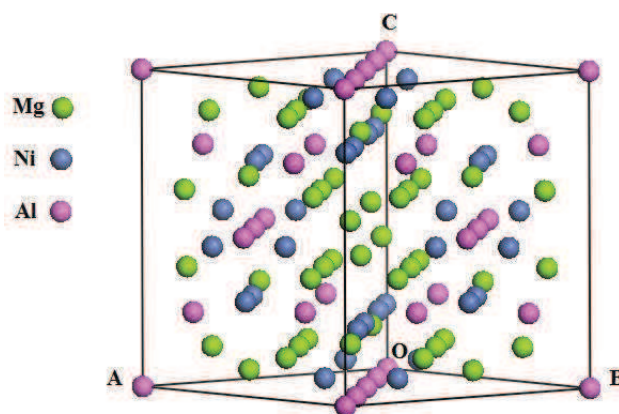


Fig. 5 Model of the unit cell of Mg_3AlNi_2

Ti. Partial substitution of Mg by Ti could reduce the activation energy of desorption from 69 kJ mol^{-1} for nanocrystalline Mg_2Ni to 59 kJ mol^{-1} for $\text{Mg}_{1.9}\text{Ti}_{0.1}\text{Ni}$ and therefore destabilized the hydride phase. [23]. Additionally, Ti substitution for Mg could improve cycle stability of Mg–Ni–Ti ternary alloys due to the formation of TiO_2 that limited $\text{Mg}(\text{OH})_2$ formation [24] Finally, the partial substitution of Mg by Ti in Mg–Ni-based system can introduce new phases, such as TiNi , Ti_2Ni and TiNi_3 . Composite phase structure is favorable for improving the hydrogen storage properties of Mg–Ni-based system.

Zr. Zhang et al [25] prepared electrode alloys $\text{Mg}_{2-x}\text{Zr}_x\text{Ni}$ ($x = 0, 0.15, 0.3, 0.45$ and 0.6) by mechanical alloying. They indicated that the substitution of Zr was favourable for the formation of an amorphous phase. For a fixed milling time, the

amorphous phase in the alloy grew with increasing Zr content. The substitution of Zr could dramatically enhance the discharge capacity with preferable cycle stability, and improved the discharge voltage characteristic of the alloys.

V. The partial substitution of Mg in MgNi with V could suppress the formation of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ on the alloy surface during the charge–discharge cycling in alkaline solution [26] and therefore improves cycle life of MgNi alloy.

Combined Ti and Zr. Anik et al [27] investigated $\text{Mg}_{1.5}\text{Ti}_{0.5-x}\text{Zr}_x\text{Ni}$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$) alloys synthesized by mechanical alloying and their electrochemical hydrogen storage characteristics. They found that the replacement elements Ti and Zr perfectly dissolved in the amorphous phase and Zr facilitated the amorphization of the alloys. The presence of Zr in the Ti-including Mg-based alloys improved the cyclic stability of the alloys. This action of Zr was attributed to the less stable and more porous characteristics of the barrier hydroxide layer in the presence of Zr due to the selective dissolution of the disseminated Zr-oxides throughout the hydroxide layer on the alloy surface. Zhang et al [28] also obtained a similar conclusion. In a word, the corrosion inhibiting effect of Zr alone, without the presence of Ti was weak. The synergetic effect of Zr and Ti made the alloys more protective than by Ti or Zr alone.

Combined Ti and V. Iwakura et al [29] studied $\text{Mg}_{0.9}\text{Ti}_{0.06}\text{V}_{0.04}\text{Ni}$ alloys prepared by mechanical alloying (MA). They indicated that the oxidation of Mg on the alloy surface during the charge–discharge cycles could be fairly suppressed by the partial substitution with both Ti and V. Moreover, it was found from Auger electron spectroscopy (AES) that thickness of oxidized surface layer of the MgNi alloy particle was decreased by the introduction of both Ti and V. It was suggested that composite oxide layer in which both Ti and V species existed might be very effective in suppressing the oxidation of the alloy surface, leading to the synergistic effect on charge–discharge cycle performance.

Mn. The partial substitution of Mg by Mn in Mg_2Ni alloy can enhance the discharge capacity of Mg_2Ni alloy at room temperature [30, 31]. Kohno et al. [32] reported that as a result of substitution of Mg with Mn, absorption of hydrogen occurred at lower temperature.

La. Ren et al [33] prepared alloys $\text{Mg}_{20-x}\text{La}_x\text{Ni}_{10}$ ($x = 0, 2, 4, 6$) by casting and rapid quenching. The substitution of La for Mg significantly enhanced the glass

forming ability of the alloys. La significantly improved the cycle stability of the as-cast and the quenched alloys. For as-cast alloys, the hydrogen absorption and desorption capacities and kinetics clearly rose with increasing La content. For as-quenched alloy, when La content $x = 2$, it displayed an optimal hydrogen desorption kinetics at 200 °C. Additionally, the discharge capacities of the as-cast alloys rose with the increase of La content, but those of the as-quenched alloys obtained the maximum values with the variation of La content.

Sn. Drenchev et al [34] studied the electrochemical hydriding/dehydriding of nanostructured $Mg_{2-x}Sn_xNi$ ($x = 0, 0.1, 0.3$). Sn addition could decrease the electron density around the Mg atoms and therefore impedes magnesium oxidation. As a result, the cycle life of Mg_2Ni can be essentially improved. Moreover, though Sn hampers charge transfer, it could lower the hydrogen diffusion resistance in Mg_2Ni based alloys.

Ag. Li et al [35] studied the $Mg_{2-x}Ag_xNi$ alloys and found that partial substitution of Ag for Mg led to a faster rate of hydriding. Thus, Ag substitution could improve the hydriding kinetics of Mg_2Ni alloy.

Cr. Xue et al [36] produce a series of $Mg_{2-x}Cr_xNi$ alloy powder by combination of solid-state diffusion with mechanical grinding. It was found that partial replacement of Mg by Cr could increase the mass discharge capacity and improve the cycle life of Mg_2Ni alloy.

4.1.2. Substitution for Ni

Mn. We have investigated the structure and electrochemical hydrogen storage properties of $Mg_2Ni_{1-x}Mn_x$ ($x=0, 0.125, 0.25, 0.375$) alloys prepared by mechanical alloying. We concluded that it was difficult for Mn to substitute Ni site in Mg_2Ni lattice structure and the substitution of Mn for Ni could inhibit the formation of $MgNi_2$ phase. It is worthy to point out that we have synthesized Mg_3MnNi_2 by a much simpler one-step technique which was milling elemental powders of Mg, Ni and Mn in argon atmosphere [18]. Mg_3MnNi_2 phase was relatively stable during charge/discharge cycles and therefore could significantly enhance the cycle stability under simultaneously maintaining a high discharge capacity. Three other preparing methods have also been reported to synthesize the Mg_3MnNi_2 alloy. Denys et al. [37] synthesized Mg_3MnNi_2 intermetallic compound by high-energy ball milling in argon

atmosphere with subsequent pressing and sintering. They found that the synthesized Mg_3MnNi_2 phase exhibited an ideal electrochemical discharge curve and good cyclic stability in comparison with other magnesium alloys. Dobrovolsky et al. [39] obtained Mg_3MnNi_2 using milling a mixture of Mg, Ni and Mn powders in hydrogen atmosphere followed by thermal decomposition of the MA product. Hsu et al. [39] prepared Mg_3MnNi_2 alloy by the method integrating conventional melting and isothermal evaporation casting process (IECP).

Mg_3MnNi_2 phase, as a new hydrogen storage alloy, has shown better hydrogen storage properties. The unit cell of Mg_3MnNi_2 phase is shown in Fig. 6. It has a cubic symmetry (space group $Fd-3m$) with the lattice parameter $a=11.564 \text{ \AA}$ [40]. Each unit cell contains 16 formula units of Mg_3MnNi_2 , namely $\text{Mg}_{48}\text{Mn}_{16}\text{Ni}_{32}$. 48 Mg atoms, 16 Mn atoms and 32 Ni atoms occupy Mg ($48f$), Mn ($16d$) and Ni ($32e$) lattice sites, respectively. H atoms can partially fill $16d$ Mg_6 octahedral and $32e$ Mg_3Ni tetrahedral interstices in the cubic metal matrix as shown in Fig. 7 [41].

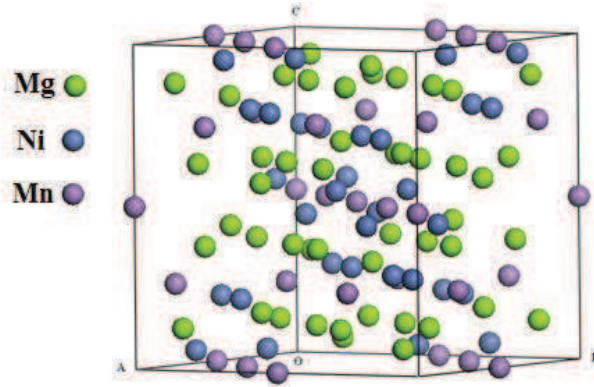


Fig. 6 Model of the unit cell of Mg_3MnNi_2

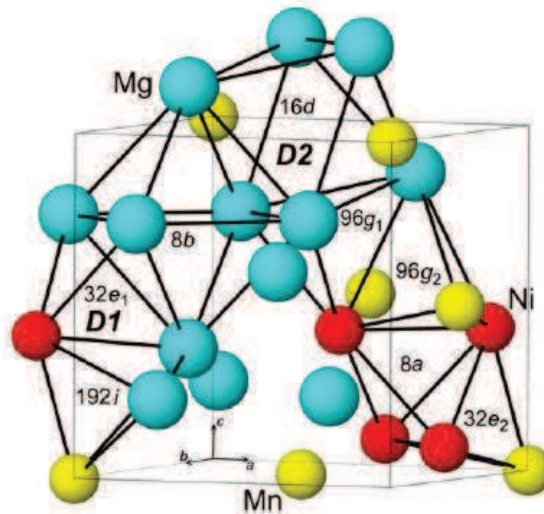


Fig. 7 Types of interstices in the structure of Mg_3MnNi_2 [41]

Cu. Zhang et al [42] synthesized the nanocrystalline Mg_2Ni -type alloys with nominal compositions of $Mg_{20}Ni_{10-x}Cu_x$ ($x = 0-4$) by melt-spinning technique. They indicated that the substitution of Cu for Ni enlarged cell volume, led to a significant refinement of the grains and the formation of the secondary phase Mg_2Cu , as well as weakened stability of the hydride in the as-cast alloys. Therefore, the substitution of Cu for Ni could enhance the discharge capacity and the electrochemical cycle stability of nanocrystalline Mg_2Ni -type alloys.

Co. Similar to Zr, the substitution of Co for Ni could significantly heighten the glass forming ability of the Mg_2Ni -type alloy [43]. The substitution of Co for Ni does not change the major phase of Mg_2Ni , but it leads to the formation of secondary phase $MgCo_2$. Zhang et al [43] indicated that the secondary phase $MgCo_2$ probably worked as a catalyst to activate the Mg_2Ni phase to absorb/desorb reversibly hydrogen in the alkaline electrolyte. As a result, the maximum discharge capacity and the capacity retaining rate of Mg_2Ni -type alloy can be improved by Co substitution.

4.1.3. Simultaneous substitution for Mg and Ni

Wang et al [44] studied the quaternary $Mg_{1.75}Al_{0.25}Ni_{0.9}M_{0.1}$ ($M=Cr, Fe$ and Co ; $0 \leq x \leq 0.3$) alloys prepared by means of solid diffusion method. They found that Mg_3AlNi_2 was the main phase in the quaternary alloys as that of ternary $Mg_{1.75}Al_{0.25}Ni$ alloy. Due to the Cr, Fe or Co substitution, the quaternary alloy showed larger discharge capacity and higher cycling stability than the $Mg_{1.75}Al_{0.25}Ni$ ternary alloy, which could be attributed to the fact that the additional Cr, Fe and Co could effectively improve the reaction activity of electrode.

4.2. Adding appropriate catalysts

The sluggish hydriding/dehydriding kinetics of Mg-Ni-based alloys is an obstacle for the practical application for hydrogen storage. Adding suitable catalysts can improve the hydriding/dehydriding kinetics.

The mechanism of the catalysis may be caused by a spillover effect. The hydrogen spillover phenomenon is defined as dissociative chemisorption of H_2 on a metal and subsequent migration or surface diffusion of the atomic hydrogen onto the support surfaces [45, 46]. Spillover effect has long been observed on supported metal catalysts. For catalytic hydrogen absorption and release, the catalyst particles should

preferably be deposited on the outer surface of the alloy particles to ensure the best catalytic effect [47]. If the catalyst particles are encapsulated in the alloy particles, hydrogen molecules cannot contact with the catalyst and the “catalyst” has no promotional effect for hydrogen absorption. Gutfleisch et al [48] found that co-milling Mg_2Ni with Ru for a short time, such as 1 h, made the onset temperature of hydrogen desorption be decreased as low as 80 °C. However Co-milling the nanocrystalline hydride with platinum group metals (PGM) catalysts for long durations made the catalysts diffuse into the bulk and consequently destroyed its effectiveness at the surface. Moreover, the coating of Mg_2Ni -type hydrides with the PGM catalyst could protect the surface from oxidation, which led to an improved cycle stability.

Pd is one of the most important catalysts used to improve the the hydriding/dehydriding kinetics of Mg-Ni-based alloys. Zaluski et al [49] prepared nanocrystalline Mg_2Ni by ball milling and small amounts of Pd (less than 1 wt. %) were added for the catalytic modification of the surface of the Mg_2Ni powder. They concluded that the powders modified with Pd showed substantially enhanced hydrogen absorption kinetics and were much less sensitive to air exposures, which normally poisoned the surface and created a barrier for hydrogen dissociation and transfer into the material. Spillover mechanism can be used to explain the catalytic effect of palladium. The Pd catalyst acted effectively when present in the form of small clusters or particles dispersed on the surface of the absorbing material.

Xu et al [50] deposited nano-particles of various metal catalysts (palladium, platinum and ruthenium) on the outer surface of magnesium powders through a wet chemistry process. As a result, both the hydrogen absorption and hydrogen release kinetics of magnesium were significantly improved by doping the nano-particle catalysts. Palladium showed the best catalytic effect among the three metals-doped and examined. Doping 0.5 mol % nano-particle palladium made the hydrogen absorption and hydrogen release rates of magnesium increase 1 and 14 times, respectively. The added nano-particle palladium probably acts as hydrogen pumps, during the desorption process and consequently leads to a faster hydrogen release.

4.3. Adding carbon materials

Carbon materials exhibit certain properties that make them in combination with metal hydrides more suitable compared to other potential supports or additives [51]. Generally speaking, all of the carbon allotropes, such as graphite, fullerene, activated

carbon, carbon black and carbon nanotubes (CNTs), show positive effects on the hydrogen storage properties of Mg-based systems. It has been reported that the addition of graphite, fullerene or Vulcan carbon black in small amounts (5 wt. %) to nanocrystalline Mg_2Ni could increase the desorption kinetics of Mg_2Ni [52]. Wu et al. [53] have studied the effect of various carbon additives and noncarbon materials on hydrogen capacity and dehydriding/hydriding kinetics of Mg. Interestingly, all the carbon additives exhibited prominent advantage over the noncarbon additives and among the various carbon additives, purified single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) exhibited the most prominent “catalytic” effect on improving hydrogen capacity, absorption/desorption kinetics of Mg. Quite recently, Amirkhiz et al. [54] reported that the coupled additions of SWCNTs and metallic nanoparticles could catalyze the desorption of hydrogen for MgH_2 powders. This research group [55] also studied the hydrogen sorption cycling performance of SWCNTs-Mg hydride nanocomposites and indicated that the nanocomposites displayed much improved kinetic stability relative to MgH_2 . Besides SWCNT, multiwalled carbon nanotube (MWCNT) has also been reported to be an excellent additive for improving hydrogen storage properties of Mg-based systems. Pandey et al. [56] investigated the admixing of MWCNTs in Mg_2Ni and Aminorroaya et al. [57] studied the co-milling of MWCNTs and Mg-6 wt. % Ni alloy. They indicated that MWCNTs were very effective at promoting the desorption kinetics and increasing the hydrogen capacity of these alloys. Recently, Verón et al. [58] reported that coupled addition of Co and MWCNTs showed synergetic effect on hydrogen sorption properties of MgH_2 . Therefore, integrating the advantages of both metal substitution and MWCNTs addition to improve electrochemical hydrogen storage properties of Mg_2Ni -type alloy is an open subject.

We have prepared $\text{Mg}_{2-x}\text{Al}_x\text{Ni}$ ($x = 0, 0.25$) electrode alloys with and without multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs) by mechanical alloying under argon atmosphere at room temperature using a planetary high energy ball mill [59]. Al substitution resulted in the formation of AlNi-type solid solution that could interstitially dissolve hydrogen atoms. In contrast, the addition of MWCNTs hardly affects the XRD patterns. After co-milling with 5 wt. % MWCNTs, the particle sizes of both Mg_2Ni and $\text{Mg}_{1.75}\text{Al}_{0.25}\text{Ni}$ milled alloys were decreased explicitly. The TEM images in Fig. 8 reveal that the MWCNTs aggregate along the boundaries and surfaces of milled alloy particles and play a role of lubricant to weaken the adhesion of alloy particles. The majority of MWCNTs retain their tubular structure after ball

milling except a few MWCNTs whose tubular structure is destroyed as shown in Fig. 9. Electrochemical measurements indicate that all milled alloys have excellent activation properties. The $\text{Mg}_{1.75}\text{Al}_{0.25}\text{Ni}$ -MWCNTs composite shows the highest discharge capacity due to the synergistic effects of MWCNTs and Al on the electrochemical hydrogen storage properties of Mg_2Ni -type alloy. However, the improvement on the electrode cycle stability by adding MWCNTs is unsatisfactory.

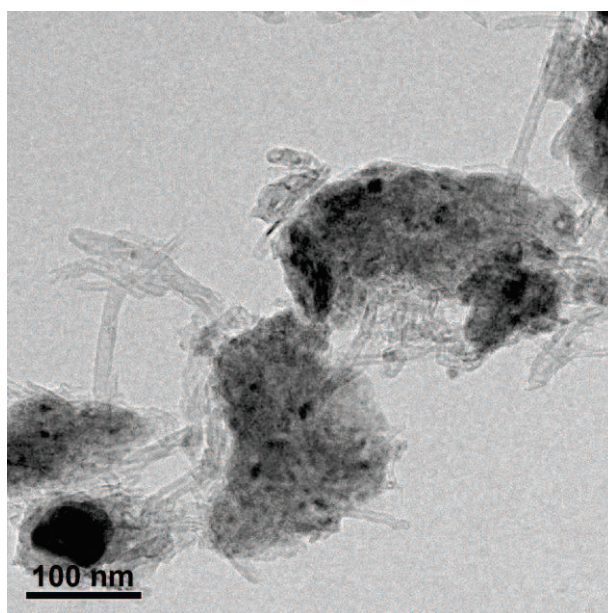


Fig. 8 – Bright field TEM image of milled $\text{Mg}_{1.75}\text{Al}_{0.25}\text{Ni}$ -MWCNTs composite [59]

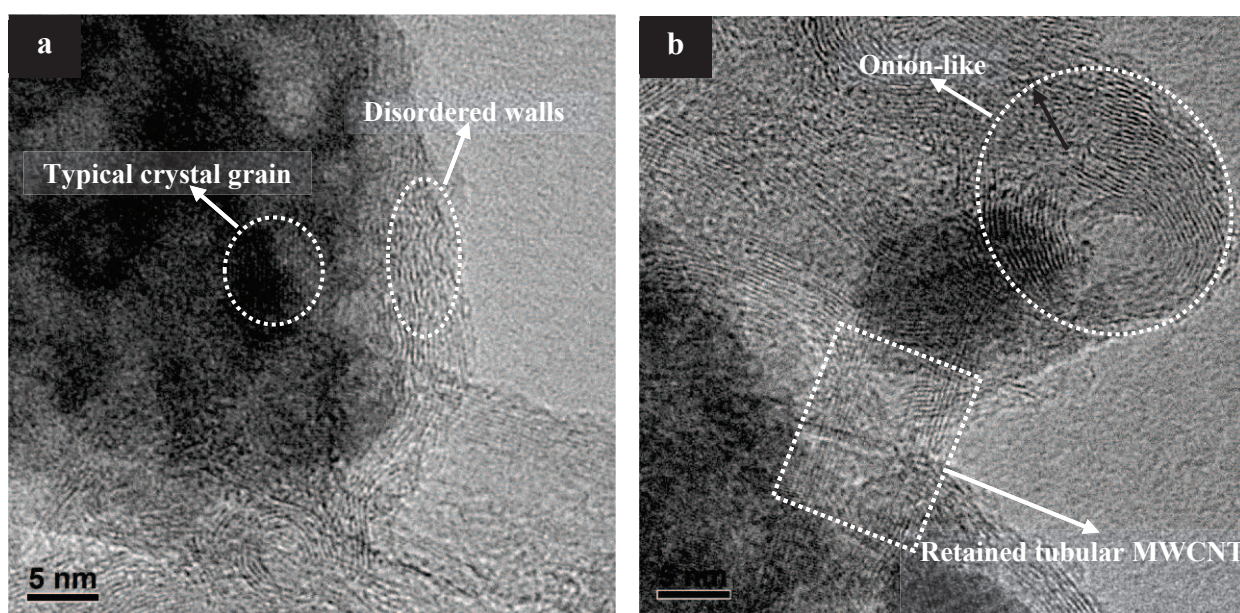


Fig. 9 – HRTEM image of milled $\text{Mg}_{1.75}\text{Al}_{0.25}\text{Ni}$ -MWCNTs composite [59].

4.4. Preparing methods

4.4.1. Mechanical alloying

Mechanical alloying is a solid-state powder processing technique involving repeated welding, fracturing, and rewelding of powder particles in a high-energy ball mill [60]. Fig. 10 exhibits the schematic depicting the ball motion inside the ball mill. It can be seen that the vials and the supporting disc rotate in opposite directions and the centrifugal forces alternately act in like and opposite directions. This causes the milling balls to run down the internal wall of the vial – the friction effect, followed by the material being milled and milling balls lifting off and traveling freely through the inner chamber of the vial and colliding against the opposing inside wall – the impact effect [60].

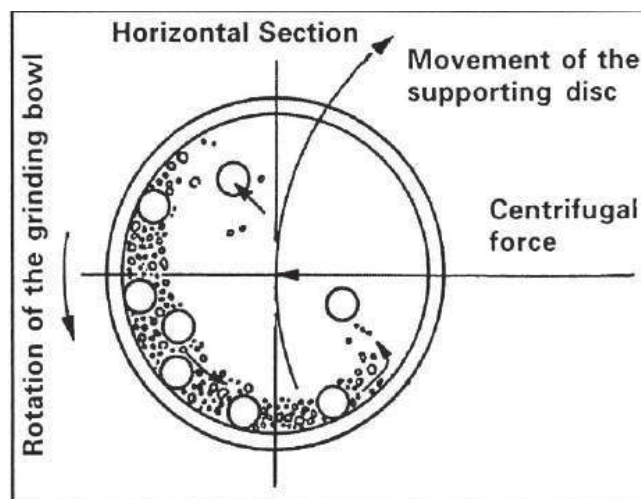


Fig. 10 Schematic depicting the ball motion inside the ball mill [60].

Mechanical alloying is capable of decreasing crystal size, introducing numbers of grain boundaries and defects, as well as facilitating the formation of nanostructured and amorphous phase. The reduction of the average size of the hydriding phase and the increase of the volume fraction of the phase boundary can result in a higher capacity and faster kinetic of hydrogen absorption of Mg-xNi alloys, respectively [61]. Therefore, mechanical alloying is widely used to synthesize Mg-Ni based hydrogen storage alloys. Zaluski et al [62] synthesized nanocrystalline Mg_2Ni by mechanical alloying. This nanocrystalline Mg_2Ni showed hydrogen absorption characteristics superior to that of the conventional crystal phase.

4.4.2. Melt spinning

Fig. 11 shows the working principle of melt spinning [63]. The molten material is driven from the nozzle in the form of a jet and then impinges with the rotating disc to form a melt puddle. Because of a large temperature difference at the melt-substrate interface, the melt beneath the puddle solidifies into a ribbon. Due to the action of the centrifugal force, the ribbon will leave the disc. The cooling rate of the sample can be changed by adjusting the velocity of rotating roller. The melt-spinning technique is the most useful method to obtain an amorphous and/or nanocrystalline phase that could have excellent hydriding characteristics even at room temperature, similar to the alloys produced by the MA process. Zhang et al [64, 65] have synthesized several hydrogen storage alloys containing nanocrystalline phase by melt spinning and this alloys showed improved hydrogen storage properties.

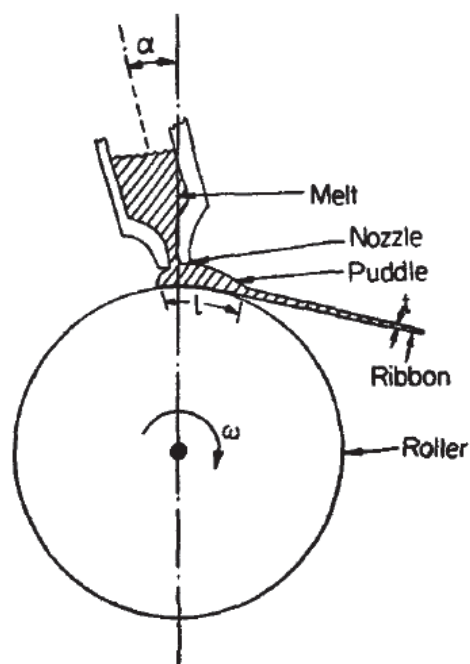


Fig. 11 A schematic diagram of working principle of melt spinning [63]

4.4.3. Combustion synthesis

Combustion synthesis belongs to solid-state combustion reaction without oxygen, in which once one end of the sample is ignited, a highly exothermic reaction can become self-sustaining and yield the final product progressively without any additional heat [66]. Fig. 12 shows a schematic diagram of combustion synthesis. The mixed powders of fine Mg and Ni are compressed. The ignition agent is ignited by a tungsten filament.

The product Mg_2NiH_4 produced by combustion synthesis possesses high activity and excellent hydrogen storage properties: no need of activation process, fast hydriding kinetics and high hydrogen storage capacity [67], which is due to the fact that combustion synthesis could introduce loose and porous morphology, decrease the particle and crystal grain size as well as produce large numbers of fissures on the particle surfaces. As a result, the diffusion of hydrogen inside the particles of alloy and into the crystal grains is enhanced. Recently, combustion synthesis and mechanical alloying have been combined to prepare Mg-Ni-based hydrogen storage alloys and the product exhibited fast kinetics [68, 69].

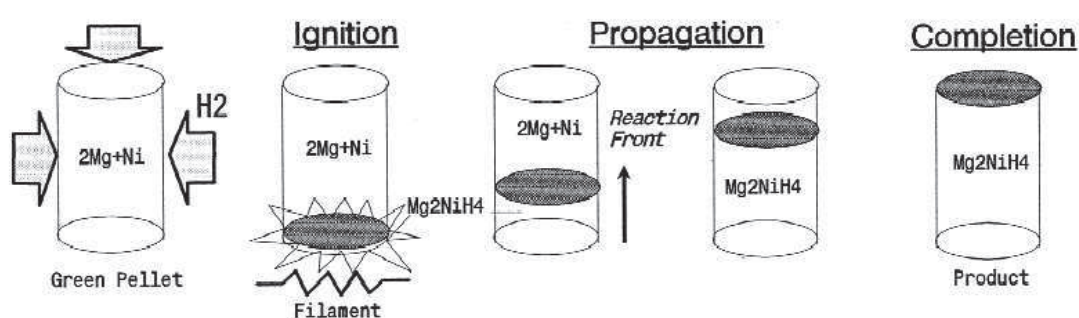


Fig. 12 A schematic diagram of combustion synthesis [66].

4.4.4. Chemical synthetic method

Ikeda and Ohmori [70] prepared Mg_2Ni hydrogen absorbing alloy by chemical synthetic method. The procedure is as follows: at first, Mg particle is immersed in an organic solvent containing Ni ions and the solution is stirred. By this procedure Ni is deposited on Mg. And then the Ni-deposited Mg is heated to obtain Mg_2Ni alloy. Chemical synthetic method is advantageous in that various preparation parameters such as solvent, amount and type of Mg and Ni source, stirring and heating conditions etc. can be controlled for attaining better hydrogen absorption performance.

4.4.5. Polyol reduction

Kumar et al [71] used polyol reduction method followed by annealing to synthesize nanosized Mg_2Ni alloy particles, which showed promising hydrogen absorption as well as electrochemical hydrogen absorption characteristics. The main procedure is: magnesium acetate and nickel acetate are dissolved in ethylene glycol with 2:1 mol ratio. The polyvinylpyrrolidone and the PdCl_2 are added, in which Pd acts as a nucleating agent for the growth of nanoparticles of Mg and Ni metals. Then the product is washed and centrifuged. Finally, the as synthesized Mg-Ni alloy is dried in

vacuum followed by annealing in hydrogen atmosphere. The advantage of this method lies in that it gives the flexibility to synthesize uniform size nanoparticles in desired composition range by adjusting the preparation conditions such as reducing agent, protecting reagent concentration, temperature and reaction time.

5. First principles calculations

First principles density functional theory (DFT) calculations can provide fundamental information and are quite helpful to predict and interpret the hydrogen storage properties of materials. Wagemans et al [72] calculated the energies of Mg and MgH₂ clusters of up to 56 Mg atoms with Hartree-Fock and density functional theory methods. They concluded that small MgH₂ clusters had a much lower desorption energy than bulk MgH₂, hence enabling hydrogen desorption at lower temperatures. For instance, an MgH₂ crystallite size of 0.9 nm corresponds to a desorption temperature of only 473K, which is far below the unfavorable desorption temperature of 573 K of bulk MgH₂. Therefore, first principles DFT calculations confirm that nanocrystalline materials possess excellent hydrogen storage properties in theoretical aspect.

For cubic Mg₂NiH₄, the hydrogen atom positions has not been completely determined by diffraction methods due both to the incompatibility of the NiH₄ unit with the cubic space group *Fm-3m* and to the relationship between the neutron scattering lengths for Mg and Ni. García et al [10] performed ab initio total-energy calculation on electronic structure of cubic Mg₂NiH₄ for different hydrogen configurations and concluded that the minimum-energy configuration corresponded to a tetrahedrally distorted square-planar distribution of hydrogen atoms around the nickel atom.

For monoclinic Mg₂NiH₄, Jasen et al [73] calculated its electronic structure and indicated that the hydrogen atoms presented a bonding much more developed with Ni than with Mg and the principal bonding interaction was Ni *sp* - H *s*. Van Setten et al [74] studied the effects of transition metal doping by first principles density functional theory calculations. They indicated that the hydrogen desorption enthalpy could be reduced by ~0.1 eV/H₂ if one in eight Ni atoms was replaced by Cu or Fe and that Cu was the most promising candidate to lower the hydrogen desorption enthalpy of Mg₂NiH₄, which could provide a theoretical guide for selecting appropriate metals to

perform substitutional doping in experimental synthesis.

We have investigated the substitutional doping of Mn in Mg_2Ni phase and the electronic structure of Mg_3MnNi_2 phase by first principles calculations [75]. The calculation of enthalpy of formation showed that among the four different lattice sites of Mg (*6f*), Mg (*6i*), Ni (*3b*) and Ni (*3d*) in Mg_2Ni unit cell, the most preferable site of substitution of Mn in Mg_2Ni lattice has been confirmed to be Mg (*6i*) lattice site. Analysis of density of states (DOS) indicated that there was a strong hybridization between Mg *s*, Mg *p* and Ni *d* electrons, which was dominant in controlling the structural stability of pure and Mn-doped Mg_2Ni phases. The Mn substitution in Mg_2Ni unit cell weakened the interaction between Mg *s*, Mg *p* and Ni *d* electrons. The cubic Mg_3MnNi_2 phase possesses a strong hybridization between Mn and Mg, Ni orbits under simultaneously retaining the strong bonding among Mg *s*, Mg *p* and Ni *d* electrons. As a result, the stability of phases gradually decreased along the sequence pure Mg_2Ni phase > Mg_3MnNi_2 phase > Mn-substitution doped Mg_2Ni phase.

6. Conclusions

Fundamental data on Mg-Ni-based systems and their hydrides, such as phase diagrams, crystal structures and thermodynamical properties etc. are the base for developing Mg-Ni-based hydrogen storage alloys. Amorphous and nanostructured phases in Mg-Ni-based systems are favourable for improving hydrogen storage properties.

Partial elements substitution has been proved to be appropriate for improving hydrogen storage properties of Mg-Ni-based alloys. Exploring new Mg-Ni-based hydrogen storage alloys is significant for developing hydrogen storage technology. Partial elements substitution is expected to change the alloy composition and synthesize new hydrogen storage alloys.

Adding appropriate catalysts can improve the hydriding/dehydriding kinetics of Mg-Ni-based alloys. The mechanism of the catalysis may be caused by a spillover effect, namely dissociative chemisorption of H_2 on a metal and subsequent migration or surface diffusion of the atomic hydrogen onto the support surfaces. Pd is one of the most important catalysts.

Carbon materials, such as graphite, fullerene, activated carbon, carbon black and

CNTs have shown positive effects on the hydrogen storage properties of Mg-Ni-based systems. Therefore, carbon materials addition is promising for ameliorating the hydrogen storage properties of Mg-Ni-based alloys.

Preparing methods play an important role in Mg-Ni-based alloys. The preparing methods that can substantially decrease particle and crystal size, introduce numbers of grain boundaries and defects should be preferential choices.

First principles calculations could explain the experimental results and provide a guide for selecting appropriate substitutional elements. Combined experiment and first principles calculation is quite necessary for screening and discovering novel Mg-Ni-based hydrogen storage materials.

References

- [1] Kohno T, Tsuruta S, Kanda M. *J Electrochem Soc* 1996;143: L198–9.
- [2] Reilly JJ, Wiswall RH. *Inorg Chem* 1968; 7:2254–6.
- [3] Schefer J, Fischer P, Hälg W, Stucki F, Schlapbach L, Didisheim JJ, Yvon K, Andresen AF. *J Less-Common Met* 1980;74:65–73.
- [4] ASM International, *Binary Alloy Phase Diagrams*, Second Edition Plus Updates, 1996.
- [5] Selvam P, Viswanathan B, Swamy CS, Srinivasan V. *Thermochim Acta* 1988;125:1–8.
- [6] Liu FJ, Sandrock G, Suda S. *Z Phys Chem* 1994;183 : 163–7.
- [7] Orimo S, Seto H, Ikeda K, Nagao M, Fujii H. *Physica B* 1996;226:370–4.
- [8] Zolliker P, Yvon K, Jorgensen JD, Rotella FJ. 1986;25:3590–3.
- [9] Yvon K, Schefer J, Stucki F. *Inorg Chem* 1981;20:2776–8.
- [10] García GN, Abriata JP, Sofo JO. *Phys Rev B* 1999;59:11746–54.
- [11] Lupu D, Sârbu R, Biriş A, Lupu D, Sârbu R, Biriş A. *Int J Hydrogen Energy* 1987;12:425–6.
- [12] Schlapbach L, Züttel A. *Nature* 2001;414: 353–8.
- [13] Griessen R. *Phys Rev B* 1983; 27 : 7575–82.
- [14] Batalla E, Ström-Olsen JO, Altounian Z, Boothroyd D, Harris R. *J Mater Res* 1986;1:765.
- [15] Bowman JRC. *Mater Sci Forum* 1988;31 : 197.
- [16] Hayashi S, Orimo S, Fujii H. *J Alloys Compd* 1997;261:145–9.
- [17] Orimo S, Fujii H. *Appl Phys A* 2001;72:167–86 .
- [18] Huang LW, Elkedim O, Jarzebski M, Hamzaoui R, Jurczyk M. *Int J Hydrogen Energy* 2010;35:6794–803.
- [19] Yamamoto K, Fujikawa Y, Ikeda K, Orimo S, Fujii H, Kitano Y. *J Electron Microsc* 1998;47:461–70.
- [20] Xue JS, Li GX, Hu YQ, Du J, Wang CQ, Hu GY. *J Alloy Compd* 2000;307:240–4.
- [21] Wang LB, Wang JB, Yuan, HT, Wang YJ, Li QD. *J Alloy Compd* 2004;385:304–8.
- [22] Lü GL, Chen LS, Wang LB, Yuan HT. *J Alloy Compd* 2001;321:L1–4.
- [23] Liang G, Huot J, Boily S, Van Neste A, Schulz R. *J Alloy Compd* 1999;282:286–90.
- [24] Ruggeri S, Roué L, Huot J, Schulz R, Aymard L, Tarascon JM. *J Power Sources* 2002;112:547–56.
- [25] Zhang YH, Han XY, Li BW, Ren HP, Dong XP, Wang XL. *J Alloy Compd* 2008;450:208–14.
- [26] Nohara S, Hamasaki K, Zhang SG, Inoue H, Iwakura C. *J Alloy Compd* 1998;280:104–6.
- [27] Anik M, Akay I, Özdemir G, Baksan B. *Int J Hydrogen Energy* 2009;34:9765–72.
- [28] Zhang Y, Lei YQ, Chen LX, Yuan J, Zhang ZH, Wang QD. *J Alloy Compd* 2004;337:296–302.
- [29] Iwakura C, Shin-ya R, Miyanohara K, Nohara S, Inoue H. *Electrochim Acta* 2001;46:2781–6.
- [30] Jurczyk M, Smardz L, Szajek A. *Mater Sci Eng B* 2004;10: 67–75.
- [31] Gasiorowski A, Iwasieczko W, Skoryna D, Drulis H, Jurczyk M. *J Alloys Compd* 2004;364: 283–8.
- [32] Kohno T, Kanda M. *J Electrochem Soc* 1997;144: 2384–8.
- [33] Ren HP, Zhang YH, Li BW, Zhao DL, Guo SH, Wang XL. *Int J Hydrogen Energy*

- 2009;34:1429–36.
- [34] Drenchev N, Spassov T, Kanazirski I. *J Appl Electrochem* 2008;38:197–202.
 - [35] Li Q, Jiang LJ, Chou KC, Lin Q, Zhan F, Xu KD, Lu XG, Zhang JY. *J Alloy Compd* 2005;339:101–5.
 - [36] Xue JS, Wang LJ, Luo YH, Li GX, Du J, Hu GY, Wang CQ. *Rare Metals* 2003;22:144–9.
 - [37] Denys RV, Saldan IV, Delaplane RG, Berezovets VV, Zavaliy IY. IX International Conference on Hydrogen Materials Science & Chemistry of Carbon Nanomaterials, Sevastopol, Ukraine, 2005, pp. 152.
 - [38] Dobrovolsky VD, Ershova OG, Solonin YM. in: Baranowski B, Zaginaichenko SY, Schur DV, Skorokhod VV, Veziroglu A (Eds.), *Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems*, Springer, Netherlands, 2008, pp. 467–72.
 - [39] Hsu F, Lin C, Lee S, Lin C, Bor H. *J Power Sources* 2010;195:374–9.
 - [40] PDF No. 00-057-0388, International Centre for Data Diffraction.
 - [41] Denys RV, Riabov AR, Berezovets VV, Koval'chuk IV, Černý R, Yu Zavaliy I. *Intermetallics* 2011;19:1563–6.
 - [42] Zhang YH, Li BW, Ren HP, Guo SH, Zhao DL, Wang XL. *Mater Chem Phys* 2010;124:795–802.
 - [43] Zhang, YH, Ren HP, Li BW, Guo SH, Pang ZG, Wang XL. *Int J Hydrogen Energy* 2009;34:8144–51.
 - [44] Wang MH, Zhang Y, Zhang LZ, Sun LX, Tan ZC, Xu F, Yuan HT, Zhang T. *J Power Sources* 2006;159:159–62. Wang MH, Zhang LZ, Zhang Y, Sun LX, Tan ZC, Xu F, Yuan HT, Zhang T. *Int J Hydrogen Energy* 2006;31:775–9.
 - [45] Robell AJ, Ballou E V, Boudart M. *J Phys Chem* 1964;68: 2748–53.
 - [46] Conner W C, Falconer J L. *Chem Rev* 1995;95: 759–88.
 - [47] Gross KJ, Chartouni D, Leroy E, Züttel A, Schlappbach L. *J Alloys Compd* 1998;269:259–70.
 - [48] Gutfleisch O, Schlorke-de Boer N, Ismail N, Herrich M, Walton A, Speight J, Harris IR, Pratt AS, Züttel A. *J Alloys Compd* 2003;356-357:598–602.
 - [49] Zaluski L, Zaluska A, Tessier P, Ström-Olsen JO, Schulz R. *J Alloys Compd* 1995;217:295–300.
 - [50] Xu XC, Song CS. *Appl Catal A-Gen* 2006;300:130–8.
 - [51] Adelhelm P, de Jongh PE. *J Mater Chem* 2011;21: 2417–27.
 - [52] Bouaricha S, Dodelet JP, Guay D, Huot J, Boily S, Schulz R. *J Alloys Compd* 2000;307: 226–33.
 - [53] Wu CZ, Wang P, Yao X, Liu C, Chen DM, Lu GQ, Cheng HM. *J Alloys Compd* 2006;414: 259–64.
 - [54] Amirkhiz BS, Danaie M, Mitlin D. *Nanotechnology* 2009; 20: 204016.
 - [55] Amirkhiz BS, Danaie M, Barnes M, Simard B, Mitlin D. *J Phys Chem C* 2010;114:3265–75.
 - [56] Pandey SK, Singh RK, Srivastava ON. *Int J Hydrogen Energy* 2009;34:9379–84.
 - [57] Aminorroaya S, Liu HK, Cho Y, Arne Dahle. *Int J Hydrogen Energy* 2010;35:4144–53.
 - [58] Verón MG, Troiani H, Gennari FC. *Carbon* 2011; 49:2413–23.
 - [59] Huang LW, Elkedim O, Nowak M, Jurczyk M, Chassagnon R, Meng DW. *Int J Hydrogen Energy* 2012;37:1538–45.

- [60] Suryanarayana C. *Progr Mater Sci* 2001;46: 1–184.
- [61] Yim CD, You BS, Na YS, Bae JS. *Catal Today* 2007;120:276–80.
- [62] Zaluski L, Zaluska A, Ström-Olsen JO. *J Alloys Compd* 1995;217:245–9.
- [63] Budhani RC, Goel TC, Chopra KL. *Bull Mater Sci* 1982; 4:549–61.
- [64] Zhang, YH, Ren HP, Li BW, Guo SH, Pang ZG, Wang XL. *Int J Hydrogen Energy* 2009;34:8144–51.
- [65] Zhang YH, Li BW, Ren HP, Guo SH, Zhao DL, Wang XL. *Mater Chem Phys* 2010;124:795–802.
- [66] Akiyama T, Isogai H, Yagi J. *J Alloys Compd* 1997;252:L1–4.
- [67] Liu DM, Zhu YF, Li LQ. *Int J Hydrogen Energy* 2007;32:2455–60.
- [68] Liu XF, Zhu YF, Li LQ. *J Alloy Compd* 2006;425:235–8.
- [69] Liu XF, Zhu YF, Li LQ. *Int J Hydrogen Energy* 2007;32:2450–4.
- [70] Ikeda Y, Ohmori T. *Int. J. Hydrogen Energy* 2009;34 : 5439–5443.
- [71] Kumar LH, Viswanathan B, Murthy SS. *J. Alloys Compd* 2008;461: 72–76.
- [72] Wagemans RWP, van Lenthe JH, de Jongh PE, van Dillen AJ, de Jong KP. *J Am Chem Soc* 2005; 127:16675–80.
- [73] Jasen P V, Gonzalez EA, Brizuela G, Nagel O A, González GA, Juan A. *Int J Hydrogen Energy* 2007;32 :4943 –8.
- [74] van Setten M J, de Wijs GA, Brocks G. *Phys. Rev. B* 76 (2007) 075125.
- [75] Huang LW, Elkedim O, Hamzaoui R. *J Alloys Compd* 2011;509S :S328–33.

ANNEXE 2

Huang LW, Elkedim O, Moutarlier V. Synthesis and characterization of nanocrystalline Mg_2Ni prepared by mechanical alloying: Effects of substitution of Mn for Ni. Journal of Alloys and Compounds 2010 ; 504 : S311–4.



Synthesis and characterization of nanocrystalline Mg_2Ni prepared by mechanical alloying: Effects of substitution of Mn for Ni

L.W. Huang^{a,*}, O. Elkedim^a, V. Moutarlier^b

^a FEMTO-ST, MN2S, Université de Technologie de Belfort-Montbéliard, Site de Sévenans, 90010 Belfort cedex, France

^b Institut UTINAM, UMR 6213, 16 Route de Gray, 25000 Besançon, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 3 July 2009

Received in revised form 4 January 2010

Accepted 10 February 2010

Available online 18 February 2010

Keywords:

Mg_2Ni alloy

Mn

Mechanical alloying

Nanocrystalline

Elemental substitution

ABSTRACT

The $\text{Mg}_2\text{Ni}_{(1-x)}\text{Mn}_x$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.375$) hydrogen storage alloys have been synthesized by mechanical alloying (MA). The effects of substitution of Mn for Ni on the phase composition and microstructures of Mg_2Ni -type alloys have been investigated by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). XRD results of milled samples indicate that substitution of Mn for Ni could inhibit the formation of MgNi_2 phase and the solid solubility of Mn in Mg_2Ni phase is low. The calculation of average crystallite size and microstrain of $\text{Mg}_2\text{Ni}_{(1-x)}\text{Mn}_x$ alloys milled for 8 h shows that with the increase of substitution amount of Mn for Ni from $x = 0$ to $x = 0.375$, the average crystallite size decreases first from 12.5 nm to 9.6 nm and then increases from 9.6 nm to 11.8 nm with the minimum 9.6 nm obtained at $x = 0.25$, while the microstrain monotonously decreases from 1.39% to 0.82%. SEM has revealed that the sizes of sub-particles that constitute the powder particles in the composition $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}$ are much smaller than those in other compositions.

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Many intermetallic compounds are attractive candidates for hydrogen storage due to their capability of reversibly absorbing large amounts of hydrogen. If AB_n ($n = 0.5, 1, 2, 5$) is used to denote the binary intermetallic compounds for hydrogen storage, element A is usually a rare earth (e.g. La), an alkaline earth metal (e.g. Mg) or former transition metal (e.g. Ti, Zr) and tends to form a highly stable hydride at room temperature. Whereas element B is often a latter transition metal (e.g. Fe, Ni, Cu) and does not form stable hydrides at room temperature [1–3]. The combination of different elements in AB_n can be used to design and tailor the properties, such as Mg_2Ni [4], TiFe [5], ZrV_2 [6] and LaNi_5 [7]. Mg_2Ni intermetallic compound is one of the most promising alloys in the AB_n family, since besides its lightweight and low cost, its theoretical gravimetric storage hydrogen capacity, assuming the formation of Mg_2NiH_4 , is 3.6 mass% (equivalent to 999 mAh/g for the discharge capacity, which is approximately 2.7 times that of LaNi_5) and it can absorb and desorb hydrogen at more moderate temperatures and pressures than other alloys. However, the poor hydriding/dehydriding kinetics and high thermodynamical stability of Mg_2NiH_4 (requiring 280 °C for 1 bar hydrogen [8]) become the obstacle for the practical use for hydrogen storage.

There are many methods to improve the hydrogen storage properties or electrochemical hydrogen storage properties of Mg_2Ni intermetallic compound: (a) adding suitable catalysts [4,9]; (b) increasing specific surface area [10]; (c) substituting partial elements [11–13] and (d) using new synthesis methods to decrease the crystallite size to nanoscale (such as mechanical alloying [4], polyol reduction method [14]). Mechanical alloying (MA) is a solid-state powder processing technique involving repeated welding, fracturing, and rewelding of powder particles in a high-energy ball mill [15]. This method is considered to be more appropriate for synthesizing Mg_2Ni intermetallic compound than conventional metallurgical methods, such as melting, because of the low miscibility of Mg with most transition metals, the high vapor pressure of Mg and the difference between Mg and Ni melting points. Nanocrystalline Mg_2Ni produced by MA showed substantially enhanced absorption and desorption kinetics, even at relatively low temperatures [16].

Yang et al. [17] found that replacement of Ni in Mg_2Ni by Mn lowered the decomposition plateau pressure. Kohno and Kanda [18] reported that as a result of substitution of Mg with Mn, absorption of hydrogen occurred at lower temperature. Gasiorowski et al. [12] found that the partial substitution of Mg by Mn in Mg_2Ni alloy led to an increase in discharge capacities at room temperature. It can be seen that different authors used different substitution methods. Some used Mn to substitute Ni, while others used Mn to substitute Mg in Mg_2Ni . Tsushio and Akiba [19] proposed that for designing a quaternary alloy system of Mg_2Ni by substitution

* Corresponding author.

E-mail address: liwu.huang@utbm.fr (L.W. Huang).

Table 1
Phase composition of $\text{Mg}_2\text{Ni}_{(1-x)}\text{Mn}_x$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.375$) alloys for different milling times.

Sample	Phase composition			
	4 h	8 h	16 h	24 h
Mg_2Ni	Mg, Ni, traces of Mg_2Ni	Mg_2Ni , MgNi_2	Mg_2Ni , MgNi_2	Mg_2Ni , MgNi_2
$\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}$	Mg, Ni, Mn	Mg_2Ni , Mn, traces of MgNi_2	Mg_2Ni , Mn, traces of MgNi_2	Mg_2Ni , Mn, traces of MgNi_2
$\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}$	Mg, Ni, Mn	Mg_2Ni , Mn	Mg_2Ni , Mn	Mg_2Ni , Mn
$\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.625}\text{Mn}_{0.375}$	Mg, Ni, Mn	Mg_2Ni , Mn	Mg_2Ni , Mn	Mg_2Ni , Mn

method, the substitution for Ni had to be considered first and then for Mg. However, the literatures that reported using the different substitution ratios of Mn for Ni in Mg_2Ni alloy to study the effects are few.

The purpose of this work is to synthesize the $\text{Mg}_2\text{Ni}_{(1-x)}\text{Mn}_x$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.375$) alloys by MA and to investigate the effects of substitution of Mn for Ni on the phase composition and microstructures of Mg_2Ni -type alloys systematically for providing a guide for improving the hydrogen storage properties of Mg_2Ni intermetallic compound.

2. Experimental procedure

Starting elemental powders of Mg (purity 99.8%, particle size $\leq 50\text{ }\mu\text{m}$, from GoodFellow), Ni (purity 99.5%, particle size $\leq 250\text{ }\mu\text{m}$, from GoodFellow) and Mn (particle size ~ 325 mesh, purity 99.3%, from Alfa) were mixed and poured into the stainless steel vials (volume 50 ml) together with two stainless steel balls (diameter 20 mm) in the glove box filled with argon according to the designed composition $\text{Mg}_2\text{Ni}_{(1-x)}\text{Mn}_x$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.375$). The MA was carried out with 20:1 ball to powder weight ratio under argon atmosphere at room temperature using a planetary high-energy ball mill (Retsch PM 400) at a speed of 400 rpm. The milling was interrupted for 30 min/h to dissipate the heat and to reduce the excessive rise of temperature.

The structures of the MA alloys with different compositions milled for different periods of time were analyzed by the Bruker D8 Advance X-ray diffractometer with Cu K α radiation ($\lambda = 0.15418\text{ nm}$) filtered by nickel. The crystallite size and microstrain were calculated from the approximation (Eq. (1)) that combines the Wilson formula and Scherrer formula following Williamson–Hall style plot [20].

$$\beta = 2\varepsilon \tan \theta + \frac{0.9\lambda}{d \cos \theta} \tag{1}$$

where β is the full-width at half maximum intensity of a Bragg reflection excluding instrumental broadening, θ the Bragg angle, λ the wavelength of the X-ray radiation, ε the effective lattice microstrain and d the average crystallite size.

The morphologies of the powdered samples were observed using the JEOL JSM-5800LV Scanning Electron Microscope.

3. Results and discussion

Fig. 1 shows the evolution of X-ray diffraction patterns of $\text{Mg}_2\text{Ni}_{(1-x)}\text{Mn}_x$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.375$) alloys mechanically alloyed for 8 h. It can be seen that all MA alloys exhibit new diffrac-

tion peaks, which are identified as Mg_2Ni or MgNi_2 phase. The Mg_2Ni phase exists in all composition, whereas MgNi_2 phase gradually decreases with the increase of x (the content of Mn) and disappears as x achieves 0.25 and 0.375. Phase composition of $\text{Mg}_2\text{Ni}_{(1-x)}\text{Mn}_x$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.375$) alloys for different milling times is displayed in Table 1. This phenomenon indicates that substitution of Mn for Ni could inhibit the formation of MgNi_2 phase, which is possibly ascribed to the change of atom ratios between Mg and Ni. During mechanical alloying, since Mg is very soft and easier to adhere to the balls and walls of vials, the real content of Ni is above and near to 33 at% for $x = 0$ and $x = 0.125$ (smaller amount of substitution), respectively, which is corresponding to the $\text{Mg}_2\text{Ni} + \text{MgNi}_2$ region in the Mg–Ni system. Therefore, Mg_2Ni and small amount of MgNi_2 phases coexist for $x = 0$ and 0.125. After large amount of substitution of Mn for Ni, Ni content is below 33 at%, which belongs to the $\text{Mg}_2\text{Ni} + \text{Mg}$ region. As a result, MgNi_2 phase disappears when $x = 0.25$ and 0.375. In contrast to Mg_2Ni , the MgNi_2 phase does not interact with hydrogen [21], so the substitution of Mn for Ni is favorable for synthesizing the single Mg_2Ni phase and improve the hydrogen storage capacity by promoting the reaction of Mg and Ni to form Mg_2Ni phase. It is also noted that the peaks of Mn phase still exist in Fig. 1(c)–(e), meaning that it is difficult for Mn to enter into the lattice of Mg_2Ni phase, which is also reported in Ref. [22]. This phenomenon is probably explained as follows. Electronegativities of metal elements gradually increase along the sequence $\text{Mg} < \text{Mn} < \text{Ni}$. Therefore, due to the bigger difference of electronegativities between Ni and Mg in comparison with Mn, it is much easier for bonding between Mg and Ni. As a result, it is difficult for Mn to substitute the site of Ni in Mg_2Ni lattice. Fig. 2 shows X-ray diffraction patterns of the $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}$ alloys with different milling times. After 4 h of milling, the intensities of the diffraction peaks of Mg, Ni and Mn decrease and their peak widths increase as a result of the reduction of crystallite size and/or the accumulation of microstrain during MA. When milling duration is 8 h, the peaks of Mg_2Ni phase appear, while the peaks of Mg and Ni nearly disappear. Although the milling time is prolonged to 24 h, there are still the Mn peaks of high intensity, which further proves the solid solubility of Mn in Mg_2Ni phase is low.

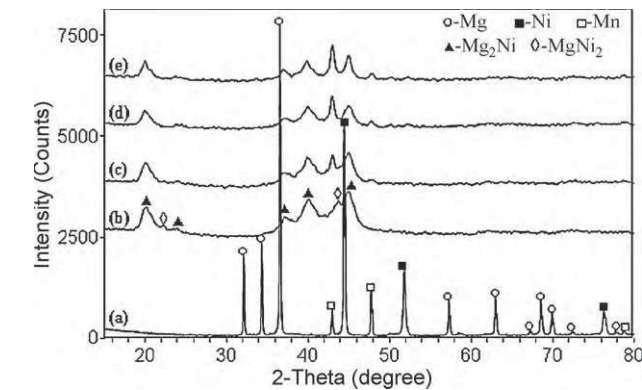


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of the initial elemental powder mixture (a) and the $\text{Mg}_2\text{Ni}_{(1-x)}\text{Mn}_x$ alloys with a fixed milling time of 8 h: (b) $x = 0$, (c) $x = 0.125$, (d) $x = 0.25$ and (e) $x = 0.375$.

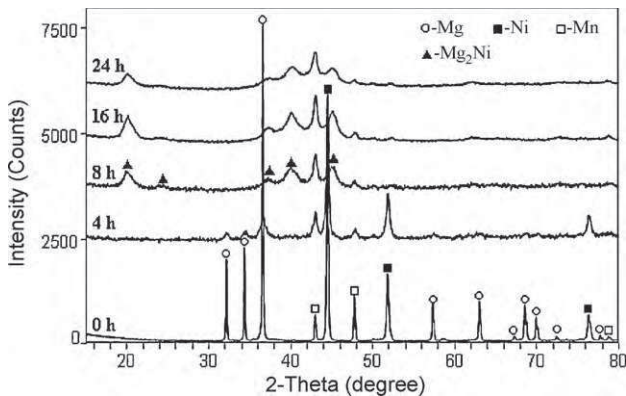


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of the initial elemental powder mixture (0 h) and the $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}$ alloys with different milling times.

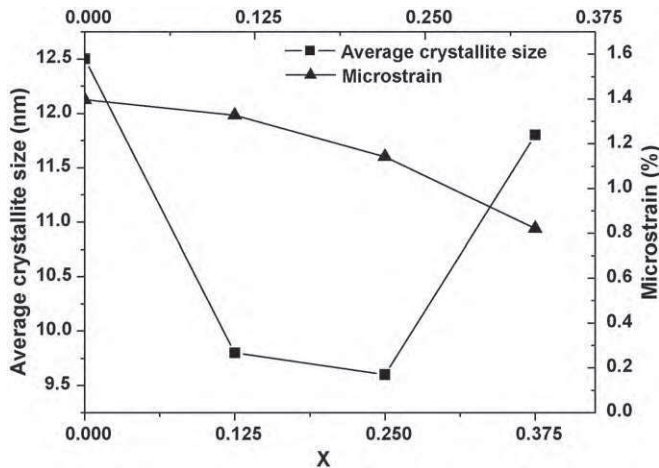


Fig. 3. Evolution of average crystallite size and microstrain of $\text{Mg}_2\text{Ni}_{(1-x)}\text{Mn}_x$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.375$) alloys milled for 8 h versus x .

X-ray diffraction peak broadening shown in Fig. 1 is evaluated and the evolution of average crystallite size and microstrain for different substitution amounts of Mn for Ni is presented in Fig. 3. It is observed that within a fixed milling time (8 h), with the increase of substitution amount of Mn for Ni from $x = 0$ to $x = 0.375$, the average crystallite size decreases first from 12.5 nm to 9.6 nm and then increases from 9.6 nm to 11.8 nm with the minimum 9.6 nm obtained at $x = 0.25$, while the microstrain monotonously decreases from 1.39% to 0.82%. This result may be explained as follows. Both Mg and Ni are malleable and ductile, while Mn is hard and brittle. With the increase of substitution amount of Mn for Ni, the hardness and brittleness of MA powders substantially increase, which is favorable for the MA powders to get work hardened and causes more intensive collisions among powders, resulting in more eas-

ily fracturing of crystal grains. Therefore, the average crystallite size decreases first with the increase of Mn content from $x = 0$ to 0.25. With the concomitant decline of crystallite size, the grain boundary increases remarkably, which is beneficial to the defects to migrate out of the crystallites, and consequently promotes microstrain release. Additionally, due to the enhancement of brittleness of MA powders, the tendency to fracture predominates over deformation. Because of the fact that the deformation can introduce a great number of defects which can increase microstrain, the weakened tendency to deform leads to the decline of microstrain. As a result, the microstrain decreases with the increase of Mn content from $x = 0$ to 0.25. When the content of Mn increases to a certain extent ($x = 0.375$), the rise of temperature caused by more intensive collisions cannot be ignored and consequently accelerates the crystal grains growth and the lattice strain release, which is the probable reason why the crystallite size increases from 9.6 nm to 11.8 nm and the microstrain decreases from 1.14% to 0.82% for $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.625}\text{Mn}_{0.375}$ in comparison with that of $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}$. Orimo and Fujii [1] reported that the average crystallite sizes of Mg_2Ni alloy reduced down to nearly 16 nm by milling for 3.6 ks according to the peak broadening of the X-ray diffraction profiles using Wilson method [23]. Due to using longer milling time (8 h) in this study compared with 3.6 ks, smaller average crystallite size (12.5 nm) is obtained for Mg_2Ni . MA is proved to strongly promote the formation of Mg_2Ni . In fact, traces of Mg_2Ni has already appeared after only 4 h of milling for $x = 0$ (Table 1). After formation of Mg_2Ni , the tendency to fracture is reinforced because of the brittle behavior of ordered intermetallic structures [24]. This is also supported by the phenomenon that the collisions noise began to rise after 3 h of milling, which reveals that the sample powder has become much harder. As a result, repeated strong ball-powder collisions significantly introduce the microstrain and cause the reduction of crystallite size. The induced microstrain can assist diffusion by reducing the hysteresis of hydrogen absorption and desorption [25]. The formation of nanocrystalline Mg_2Ni gives an

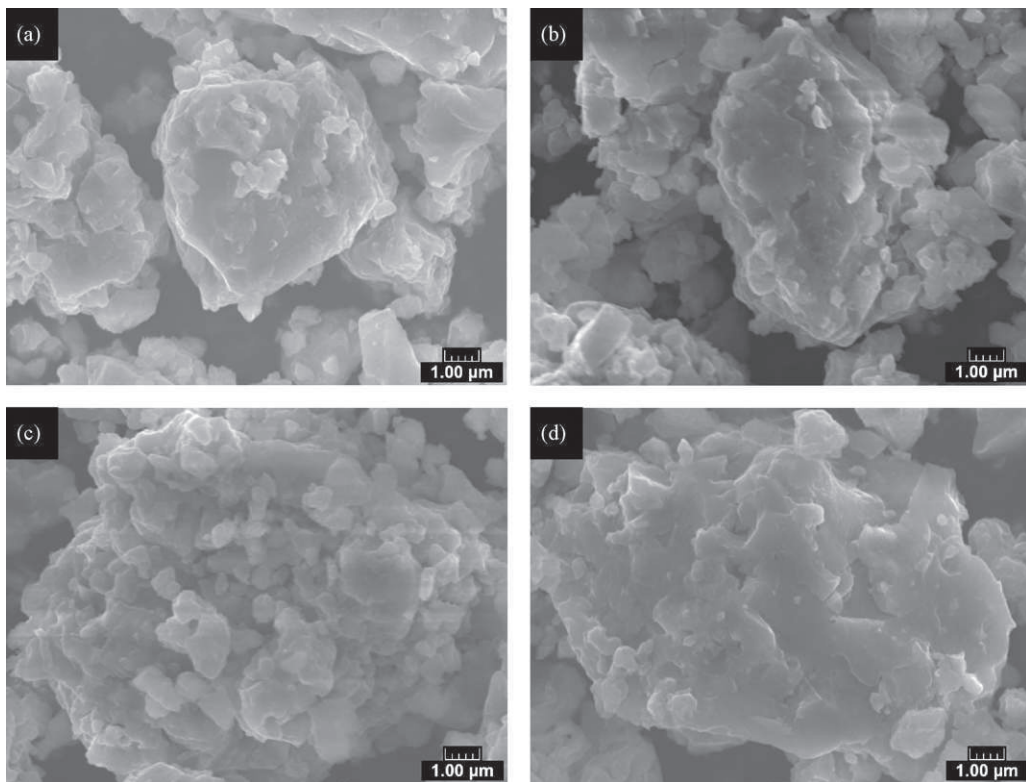


Fig. 4. SEM morphologies of the $\text{Mg}_2\text{Ni}_{(1-x)}\text{Mn}_x$ alloys with a fixed milling time of 8 h: (a) $x = 0$, (b) $x = 0.125$, (c) $x = 0.25$ and (d) $x = 0.375$.

enormously increased amount of grain boundaries which can provide easier channel for the diffusion of hydrogen atoms. At the same time, nanoscale Mg_2Ni alloy can avoid the long-range diffusion of hydrogen atoms through the already formed hydride phase [16]. So the hydriding/dehydriding kinetics can be improved due to the introduction of microstrain and reduction of crystallite size.

Fig. 4 shows the SEM morphologies of the $\text{Mg}_2\text{Ni}_{(1-x)}\text{Mn}_x$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.375$) alloys with a fixed milling time of 8 h. It is observed that the powder particles in all the compositions are mainly flaky and show cleavage fracture morphology and inhomogeneous size distribution, which is the same as that observed by Gasiorowski et al. [12]. The powder particles are also agglomerates of many smaller particles (namely subparticles), which is because a large amount of energy of balling is transferred to particles, resulting in high concentration of defects and decrease of particle size, which increases the surface free energy of particles. In order to decrease the total energy of particles, subparticles agglomerate together to reduce the surface area for lowering surface free energy. The size of agglomerates shows the tendency of increase with the increase of x from 0 (Fig. 4(a)) to 0.375 (Fig. 4(d)) excluding $x = 0.25$. It is noteworthy that the subparticles that constitute powder particles in Fig. 4(c) are much smaller than those in Fig. 4(a), (b) and (d). This is because with the increase of Mn content, the hardness and brittleness of MA powders increase, which is favorable for the particles to fracture. As a result, the subparticle sizes decrease when x increases from 0 to 0.25. Whereas, as mentioned above, excessive Mn ($x = 0.375$) enhances the collisions among particles, resulting in the substantial rise of temperature, which promotes the welding that tends to increase the particle size. As a result, the subparticle sizes rebound when x increases from 0.25 to 0.375. Therefore, there exist an optimal value of Mn content for obtaining smallest subparticles, namely $x = 0.25$. The smaller size of subparticles in Fig. 4(c) will significantly increase the surface area of the powder particles compared with the bigger ones in Fig. 4(a), (b) and (d), which will facilitate the absorption of hydrogen at the surface of Mg_2Ni alloy and improve the hydrogen storage properties of Mg_2Ni intermetallic compound. Yang et al. [17] measured the specific surface areas of $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}$ and Mg_2Ni alloys and got the value of $3.9 \text{ m}^2/\text{g}$ for $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}$ and $3.8 \text{ m}^2/\text{g}$ for Mg_2Ni , which indicates that substitution of Mn for Ni at $x = 0.25$ is indeed helpful for increasing the specific surface areas of the alloys.

4. Conclusions

Based on this study, the following conclusions can be obtained: (1) substitution of Mn for Ni could inhibit the formation of MgNi_2

phase that does not interact with hydrogen; (2) the solid solubility of Mn in Mg_2Ni phase is low; (3) with the increase of substitution amount of Mn for Ni from $x = 0$ to $x = 0.375$, the average crystallite size decreases first from 12.5 nm to 9.6 nm and then increases from 9.6 nm to 11.8 nm with the minimum 9.6 nm obtained at $x = 0.25$, while the microstrain monotonously decreases from 1.39% to 0.82%; (4) SEM morphologies indicate that the powder particles in all the compositions are mainly flaky and show cleavage fracture morphology and inhomogeneous size distribution. The sizes of subparticles of the composition $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}$ are smaller than those of the other compositions, which indicates that the substitution of Mn for Ni at $x = 0.25$ is favorable for the increase of the surface areas of the Mg_2Ni intermetallic compound.

Acknowledgment

The authors would like to thank Mr. O. Rapaud for his technical assistance concerning SEM.

References

- [1] S. Orimo, H. Fujii, *Appl. Phys. A* 72 (2001) 167–186.
- [2] A. Züttel, *Mater. Today* 6 (2003) 24–33.
- [3] M. Latroche, *J. Phys. Chem. Solids* 65 (2004) 517–522.
- [4] L. Zaluski, A. Zaluska, J.O. Ström-Olsen, *J. Alloys Compd.* 217 (1995) 245–249.
- [5] C.H. Chiang, Z.H. Chin, T.P. Perng, *J. Alloys Compd.* 307 (2000) 259–265.
- [6] M. Jurczyk, W. Rajewski, G. Wójcik, W. Majchrzycki, *J. Alloys Compd.* 285 (1999) 250–254.
- [7] G. Liang, J. Huot, R. Schulz, *J. Alloys Compd.* 320 (2001) 133–139.
- [8] L. Schlapbach, A. Züttel, *Nature* 414 (2001) 353–358.
- [9] L. Zaluski, A. Zaluska, P. Tessier, J.O. Ström-Olsen, R. Schulz, *J. Alloys Compd.* 217 (1995) 295–300.
- [10] J. Huot, S. Bouaricha, S. Boily, J.-P. Dodelet, D. Guay, R. Schulz, *J. Alloys Compd.* 266 (1998) 307–310.
- [11] Y.H. Zhang, X.Y. Han, B.W. Li, H.P. Ren, X.P. Dong, X.L. Wang, *J. Alloys Compd.* 450 (2008) 208–214.
- [12] A. Gasiorowski, W. Iwasieczko, D. Skoryna, H. Drulis, M. Jurczyk, *J. Alloys Compd.* 364 (2004) 283–288.
- [13] H.T. Yuan, L.B. Wang, R. Cao, Y.J. Wang, Y.S. Zhang, D.Y. Yan, W.H. Zhang, W.L. Gong, *J. Alloys Compd.* 309 (2000) 208–211.
- [14] L. Hima Kumar, B. Viswanathan, S. Srinivasa Murthy, *J. Alloys Compd.* 461 (2008) 72–76.
- [15] C. Suryanarayana, *Prog. Mater. Sci.* 46 (2001) 1–184.
- [16] L. Zaluski, A. Zaluska, J.O. Ström-Olsen, *J. Alloys Compd.* 253–254 (1997) 70–79.
- [17] H.B. Yang, H.T. Yuan, J.T. Ji, H. Sun, Z.X. Zhou, T.S. Zhang, *J. Alloys Compd.* 330–332 (2002) 640–644.
- [18] T. Kohn, M. Kanda, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 2384–2388.
- [19] Y. Tsushio, E. Akiba, *J. Alloys Compd.* 267 (1998) 246–251.
- [20] G.K. Williamson, W.H. Hall, *Acta Metall.* 1 (1953) 22–31.
- [21] M. Terzieva, M. Khrussanova, P. Peshev, *J. Alloys Compd.* 267 (1998) 235–239.
- [22] J. Woo, K. Lee, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 819–823.
- [23] H.P. Klug, L.E. Alexander, *X-ray Diffraction Procedures—For Polycrystalline and Amorphous Materials*, 2nd edn, Wiley-Interscience, New York, 1974, p. 618.
- [24] A. Ebrahimi-Purkani, S.F. Kashani-Bozorg, *J. Alloys Compd.* 456 (2008) 211–215.
- [25] G. Liang, E. Wang, S. Fang, *J. Alloys Compd.* 223 (1995) 111–114.

ANNEXE 3

Huang LW, Elkedim O, Jarzebski M, Hamzaoui R, Jurczyk M. Structural characterization and electrochemical hydrogen storage properties of $\text{Mg}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.375$) alloys prepared by mechanical alloying. International Journal of Hydrogen Energy 2010 ; 35: 6794-803.

Available at www.sciencedirect.comjournal homepage: www.elsevier.com/locate/he

Structural characterization and electrochemical hydrogen storage properties of $\text{Mg}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.375$) alloys prepared by mechanical alloying

L.W. Huang^a, O. Elkedim^{a,*}, M. Jarzebski^b, R. Hamzaoui^a, M. Jurczyk^b

^aFEMTO-ST, MN2S, Université de Technologie de Belfort-Montbéliard, Site de Sévenans, 90010 Belfort cedex, France

^bInstitute of Materials Science and Engineering, Poznan University of Technology, M. Skłodowska-Curie 5 Sq., 60-965 Poznan, Poland

ARTICLE INFO

Article history:

Received 10 February 2010

Received in revised form

2 April 2010

Accepted 2 April 2010

Available online 8 May 2010

Keywords:

Mg_2Ni -type alloy

Mechanical alloying

Mn substitution

Electrochemical characteristics

Mg_3MnNi_2 alloy

ABSTRACT

$\text{Mg}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.375$) electrode alloys are prepared by mechanical alloying (MA) under argon atmosphere at room temperature using a planetary high-energy ball mill. The microstructures are characterized by XRD and SEM. XRD analysis results indicate that the substitution of Mn for Ni could inhibit the formation of MgNi_2 phase with the increases of x from 0 to 0.375. Replacing Ni with Mn can also promote the formation of the amorphous phase when x increases from 0 to 0.25 for the MA alloys milled for 48 h. The new phase Mg_3MnNi_2 is formed only when $x = 0.375$ after 48 h of milling. This new phase belongs to the face-centered cubic lattice ($Fd-3m$) with the lattice constant a being 1.1484 nm. Estimated from the peaks broadening, the crystallite size and lattice strain of Mg_3MnNi_2 phase are 15.6 ± 3.6 nm and $1.09 \pm 0.34\%$, respectively. Curve fit of XRD shows that amorphous and nanocrystalline Mg_2Ni coexist in the $\text{Mg}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x$ ($x = 0, 0.125, 0.25$) alloys milled for 48 h. The SEM observation reveals that all the MA alloys particles are mainly flaky and show cleavage fracture morphology and these particles are agglomerates of many smaller particles, namely subparticles. Electrochemical measurements indicate that all MA alloys have excellent activation properties. The discharge capacities of MA alloys increase with the prolongation of milling time. For 16 h of milling, with the increase of Mn content, the discharge capacities of $\text{Mg}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.375$) MA alloys monotonously decrease. For 24 h of milling, the discharge capacities of the $\text{Mg}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.375$) alloys also show a rough tendency to decrease with the increase of Mn content except $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}$ MA alloy. On the other hand, for 48 h of milling, as the rise of Mn content from $x = 0.125$ to 0.375, the discharge capacities increase. $\text{Mg}(\text{OH})_2$ is formed during charge/discharge cycles in the KOH solution for all MA alloys. After 48 h of milling, the substitution of Mn for Ni for $x = 0.25$ improves the cycle stability at the expense of decreasing the discharge capacity. In contrast, Mg_3MnNi_2 phase is relatively stable during charge/discharge cycles and therefore can significantly enhance the cycle stability under simultaneously maintaining a high discharge capacity.

© 2010 Professor T. Nejat Veziroglu. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

* Corresponding author. Tel.: +33 3 84583037; fax: +33 3 84583000.

E-mail address: omar.elkedim@utbm.fr (O. Elkedim).

0360-3199/\$ – see front matter © 2010 Professor T. Nejat Veziroglu. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

doi:10.1016/j.ijhydene.2010.04.023

1. Introduction

Mg-based (Mg_2Ni -type) hydrogen storage alloys are considered to be promising negative electrode materials for nickel-metal hydride (Ni-MH) batteries because of their low cost, light weight, rich mineral resources and high theoretical discharge capacity [1,2]. However, the poor hydriding/dehydriding kinetics and low electrochemical discharge capacity at room temperature [3], as well as severe oxidation in alkaline solution of Mg_2Ni -type electrode become the obstacle for the practical use in Ni-MH batteries. Mechanical alloying (MA) is a solid-state powder processing technique involving repeated welding, fracturing, and rewelding of powder particles in a high-energy ball mill [4]. This technique is capable of decreasing crystal size, introducing numbers of grain boundaries and defects, as well as facilitating the formation of nanostructured and amorphous phase. Therefore, MA has been widely used to prepare Mg_2Ni -type alloy possessing favourable electrochemical properties [5–7]. Partial elements substitution has been proved to be appropriate for improving electrochemical properties of Mg_2Ni -type alloy [8–10]. Theoretical calculation has indicated that partial substitution of alloying element M for Ni in Mg_2Ni can modify the enthalpy of formation for hydride, resulting in altering the phase stability [11]. The substitution of Mn for Ni or Mg in Mg_2Ni -type alloys has been reported in many literatures. Woo et al. [6] performed the substitution of Mn for Ni in Mg_2Ni alloy to improve the electrochemical properties. Yang et al. [12] found that replacement of Ni in Mg_2Ni by Mn lowered the decomposition plateau pressure. Jurczyk et al. [13] obtained an enhanced discharge capacity by substituting Mg with Mn in Mg_2Ni alloy. Kohno et al. [14] reported that as a result of substitution of Mg with Mn, absorption of hydrogen occurred at lower temperature. Gasiorowski et al. [15] found that the partial substitution of Mg by Mn in Mg_2Ni alloy led to an increase in discharge capacity at room temperature. It can be seen that different authors used different substitution method. Some used Mn to substitute Ni, while others used Mn to substitute Mg in Mg_2Ni . Tsushio et al. [16] proposed that for designing a quaternary alloy system of Mg_2Ni by substitution method, the substitution for Ni had to be considered first and then for Mg. However, none of these literatures have reported the formation of the new Mg_3MnNi_2 phase.

Three preparing methods have been reported to synthesize the Mg_3MnNi_2 alloy. Denys et al. [17] synthesized Mg_3MnNi_2 intermetallic compound by high-energy ball milling in argon atmosphere with subsequent pressing and sintering. They found that the synthesized Mg_3MnNi_2 phase exhibited an ideal electrochemical discharge curve and good cyclic stability in comparison with other magnesium alloys. Dobrovolsky et al. [18] obtained Mg_3MnNi_2 using milling a mixture of Mg, Ni and Mn powders in hydrogen atmosphere followed by thermal decomposition of the MA product. Hsu et al. [2] prepared Mg_3MnNi_2 alloy by the method integrating conventional melting and isothermal evaporation casting process (IECP).

In this work, the method integrating mechanical alloying and partial elements substitution is carried out to produce Mg_2Ni -type alloy. The effects of the substitution of Mn for Ni

and milling time on microstructures and electrochemical properties of Mg_2Ni -type alloy are investigated. It is worthy to note that the new Mg_3MnNi_2 phase has been synthesized in this research by much simpler one-step technique which is milling elemental powders of Mg, Ni and Mn in argon atmosphere. Therefore, this one-step technique is different from the three-step technique in Ref. [17], the milling in hydrogen atmosphere followed by thermal decomposition in Ref. [18] and the method integrating conventional melting and IECP in Ref. [2]. To the best of our knowledge, this is the first time that the one-step mechanical alloying in argon atmosphere is reported to synthesize the new Mg_3MnNi_2 phase. The influence of Mg_3MnNi_2 phase on electrochemical properties of Mg_2Ni -type alloy is also studied. Exploring new Mg-based hydrogen storage alloy is significant for developing hydrogen storage technology. Mg_3MnNi_2 phase, as a new hydrogen storage alloy, has been proved to possess better electrochemical hydrogen storage properties. This work may provide a guide for improving the electrochemical characteristics of Mg_2Ni -type alloy, especially the anti-oxidation property, and developing new Mg-based electrode materials.

2. Experimental procedure

Starting elemental powders of Mg (purity 99.8%, particle size $\leq 50 \mu\text{m}$, from GoodFellow), Ni (purity 99.5%, particle size $\leq 250 \mu\text{m}$, from GoodFellow) and Mn (purity 99.3%, particle size -325 mesh, from Alfa) were mixed according to the designed composition $\text{Mg}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.375$). And then the mixtures were poured into the stainless steel vials (volume 50 ml) together with two stainless steel balls (diameter 20 mm) in the glove box filled with argon. The ball to powder weight ratio is 20:1. The MA was carried out under argon atmosphere at room temperature using a planetary high-energy ball mill (Retsch PM 400) at a speed of 400rpm. The milling was performed for 4 h, 8 h, 16 h, 24 h and 48 h respectively. In order to avoid severe cold welding during high-energy milling, for 16 h, 24 h and 48 h of the milling, the ball milling was stopped every 8 h to crush the bulk materials in vials as well as scrape the powder adhered to the balls and the walls of vials in the glove box filled with argon. This also ensured that all elemental powders were fully mixed and the composition was uniform. The milling was interrupted for 30min per hour to dissipate the heat and to reduce the excessive rise of temperature.

The structures of the MA alloys with different compositions milled for different periods of time were analyzed by the Bruker D8 Advance X-ray diffractometer with $\text{Cu K}\alpha$ radiation ($\lambda = 0.15418 \text{ nm}$) filtered by nickel. The crystallite size and lattice strain were calculated based on the approximation (Eq. (1)) that combines the Wilson formula and Scherrer formula following Williamson-Hall style plot [19].

$$\beta = 2\varepsilon \tan \theta + \frac{0.9\lambda}{d \cos \theta} \quad (1)$$

where β is the full-width at half maximum intensity of a Bragg reflection excluding instrumental broadening, θ the Bragg

angle, λ the wavelength of the X-ray radiation, ε the effective lattice strain and d the average crystallite size. On rearrangement, the Eq. (1) can be written as:

$$\beta \cos \theta = 2\varepsilon \sin \theta + \frac{0.9\lambda}{d} \quad (2)$$

the $\beta \cos \theta$ of each peak was plotted as a function of $\sin \theta$ and a straight line can be obtained by the least squares method with the intercept as $0.9\lambda/d$ and slope as 2ε [4]. From these, the crystallite size d and lattice strain ε can be calculated.

The morphologies of the powdered samples were observed using the JEOL JSM-5800LV Scanning Electron Microscope.

Electrochemical charge and discharge properties were investigated using Multi-channel Battery Interface ATLAS 0461. The working electrodes were prepared by pressing (under 80 kN cm^{-2} pressure) mechanically alloyed powder and 10wt% addition of Ni to small pellet form between nickel nets, which acted as the current collector for the electrode. The electrodes were auto-activated at first three charge/discharge cycles. The electrochemical properties of electrodes were measured in an H-type shape glass cell, using $\text{NiOOH}/\text{Ni}(\text{OH})_2$ as the counter electrode (with much larger capacity than working electrode) and Hg/HgO as the reference electrode in 6 M KOH electrolyte at room temperature. The working electrode was first charged at 20 mA g^{-1} until hydrogen liberation and then after 60 min of rest it was discharged at 10 mA g^{-1} with a cut-off potential set at -0.7 V .

3. Results and discussion

3.1. Microstructures

Fig. 1 presents the X-ray diffraction patterns of the $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.625}\text{Mn}_{0.375}$ alloy with different milling times. It can be seen that after 4 h of milling, the intensities of the diffraction peaks of Mg, Ni and Mn decrease and their peak widths increase as a result of the reduction of crystallite size and/or the accumulation of lattice strain during MA. When the milling time is prolonged to 8 h, the peaks of Mg and Ni disappear and simultaneously new diffraction peaks that belong to Mg_2Ni phase appear, which indicates that initial powders of Mg and Ni have transformed to Mg_2Ni phase. The peaks of Mg_2Ni become broadening and smooth with the increase of milling time from 8 h to 24 h. However, the sharp

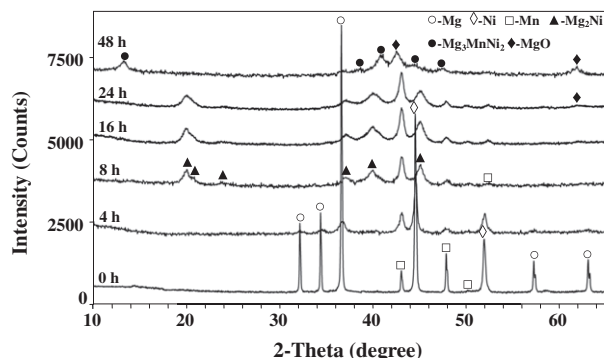


Fig. 1 – X-ray diffraction patterns of the $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.625}\text{Mn}_{0.375}$ alloy with different milling times.

diffraction peaks attributed to Mn still exist even after 24 h of milling. In addition, due to the fact that the atomic radius of Mn is larger than that of Ni, if the substitution of Mn for Ni in Mg_2Ni lattice occurs, the lattice parameter of the MA alloys will be dilated and the shifts in peak positions in the X-ray diffraction patterns will appear [4]. However, we did not observe any shifts in peak positions in the XRD patterns. Therefore, Mn did not substitute Ni site in Mg_2Ni lattice structure. This means that it is difficult for Mn to substitute Ni site in Mg_2Ni phase, which is also reported in Ref. [6]. This phenomenon is probably explained as follows. Electronegativities of metal elements gradually increase along the sequence $\text{Mg} < \text{Mn} < \text{Ni}$. Therefore, due to the bigger difference of electronegativities between Ni and Mg in comparison with Mn, it is much easier for bonding between Mg and Ni. As a result, it is difficult for Mn to substitute the site of Ni in Mg_2Ni lattice. It is notable that the peak of Mn at around 52.3° appears after 8 h of milling. This is because in the initial powder mixture, the peak of Ni at around 51.7° is too near to that of Mn at around 52.3° and probably the two peaks are superimposed with each other. In fact, the XRD of individual initial Mn powder was also carried out and shows the presence of the peak at around 52.3° . After 8 h of milling, Mg and Ni have transformed to Mg_2Ni phase, so the interference of Ni peak disappears and then the Mn peak at around 52.3° is clearly marked. MgO is detected after 24 h of milling, which is due to periodic opening of the milling vial under argon atmosphere in order to crush the bulk materials in vials and scrape the powder adhered to the balls and the walls of vials. Varin et al. [20] also indicate that periodic opening of the milling vial in a glove box, even under highly protective atmosphere, leads somehow to the formation of MgO. There are also other reports on the formation of MgO in Ref. [18] and [21]. When the milling time is 48 h, some new peaks appear. According the index result of phase, these new peaks are confirmed to be attributed to the new phase Mg_3MnNi_2 . This new phase belongs to the face-centered cubic lattice ($Fd-3m$) with ordered Ti_2Ni -type structure. Its lattice constant a is calculated to be 1.1484 nm which is a little smaller than 1.1561 nm reported in Ref. [17]. Based on Eq. (2), the crystallite size and lattice strain of Mg_3MnNi_2 phase are estimated to be $15.6 \pm 3.6 \text{ nm}$ and $1.09 \pm 0.34\%$, respectively. Because of the difficulty of substitution of Mn for Ni site in Mg_2Ni lattice, as well as the great difference between Mg_2Ni lattice (space group $P6_3/22$ [22]) and Mg_3MnNi_2 lattice (space group $Fd-3m$), the phase formation mechanism of Mg_3MnNi_2 is probably as follows. With the increase of milling time, the lattice structure of Mg_2Ni phase was destroyed and simultaneously amorphous phase was formed. And then Mg, Ni and Mn atoms rearranged to form Mg_3MnNi_2 phase. Another peak of MgO at around 42.5° also appears in high intensity in company with its previous peak. This is because the rise of frequency of opening vials causes the increase of possibility of contacting remnant oxygen and moisture.

Fig. 2 shows the X-ray diffraction patterns of the Mg_2Ni alloy with different milling times. It can be seen that besides the formation of the Mg_2Ni phase, the peaks of MgNi_2 phase are also detected after 8 h of milling. This is different from that in Fig. 1 where there isn't occurrence of MgNi_2 phase. XRD investigation on all synthesized MA alloys shows that MgNi_2

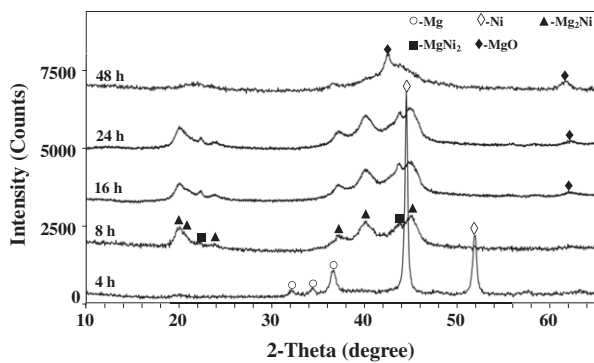


Fig. 2 – X-ray diffraction patterns of the Mg_2Ni alloy with different milling times.

phase gradually decreases with the increase of Mn content and disappears as x achieves 0.25, which indicates that substitution of Mn for Ni could inhibit the formation of MgNi_2 phase. This is possibly ascribed to the change of atom ratios between Mg and Ni caused by the substitution of Mn for Ni. During mechanical alloying, since Mg is very soft and easier to adhere to the balls and walls of vials, the real content of Ni is above and near to 33 at% for $x = 0$ and 0.125 (smaller amount of substitution), respectively, which is corresponding to the $\text{MgNi}_2 + \text{Mg}_2\text{Ni}$ region in the Mg–Ni system. Therefore, Mg_2Ni and small amount of MgNi_2 phases coexist for $x = 0$ and 0.125. After a large amount of substitution of Mn for Ni, Ni content is below 33 at%, which belongs to the $\text{Mg}_2\text{Ni} + \text{Mg}$ region. As a result, MgNi_2 phase disappears when $x = 0.25$ and 0.375. With the rise of milling time from 8 h to 24 h, the peaks of Mg_2Ni phase and MgNi_2 phase get broadening, implying the reduction of crystallite size and/or the accumulation of lattice strain. When the milling time reaches 48 h, the peaks of Mg_2Ni phase become smooth and diffusing at around 18° – 22° and 38° – 50° , which is the typical feature of amorphous phase. In order to identify the amorphous phase more clearly, the fitted and experimental XRD are presented in Fig. 3. The error of fit is 2.36%. It can be observed that the majority of Mg_2Ni phase has transformed to amorphous state and the sharp peaks of MgO are superimposed on the broad amorphous peaks at around 42.5° . There are also residual nanocrystalline phase of Mg_2Ni . Estimated from the peaks broadening of Mg_2Ni phase in Fig. 3,

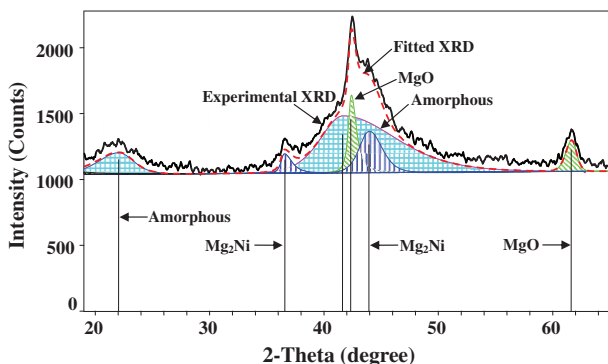


Fig. 3 – Experimental and fitted X-ray diffraction patterns of the Mg_2Ni alloy with a fixed milling time of 48 h.

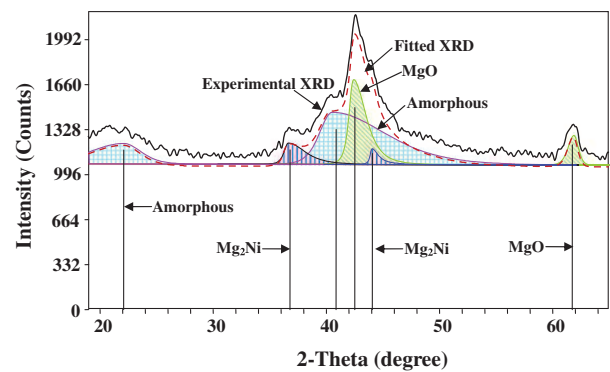


Fig. 4 – Experimental and fitted X-ray diffraction patterns of the $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}$ alloy with a fixed milling time of 48 h.

the crystallite size of Mg_2Ni phase is 7.6 ± 1.6 nm. Therefore, there coexist amorphous and nanocrystalline phases and it is probable that the nanocrystallites are embedded in the amorphous matrix in the Mg_2Ni MA alloy. This phenomenon has also been reported in Ref. [23]. For $x = 0.125$ and 0.25, the curve fit of experimental XRD shown in Figs. 4 and 5 also reveals that the amorphous and nanocrystalline phases coexist in these MA alloys. By comparing Fig. 2 with Fig. 1, it is found that MgO begins to appear after 16 h and 24 h of milling for Mg_2Ni and $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.625}\text{Mn}_{0.375}$ alloys, respectively, which implies that the substitution of Mn for Ni in Mg_2Ni can more or less inhibit the oxidation of powder.

Fig. 6 presents X-ray diffraction patterns of the $\text{Mg}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x$ alloys with a fixed milling time of 48 h: (a) $x = 0$, (b) $x = 0.125$, (c) $x = 0.25$ and (d) $x = 0.375$. It can be observed that the diffusing peaks of amorphous phase become smoother and lower with the rise of Mn content from $x = 0$ to $x = 0.25$, which implies that the content of amorphous phase increases. For $x = 0.375$, as mentioned above, the phase formation of Mg_3MnNi_2 is probably related to the amorphous phase. Therefore, in the middle of this process, the substitution of Mn for Ni may also play a role of promoting the formation of amorphous phase. A conclusion that the substitution of Mn for Ni is favourable for the formation of the

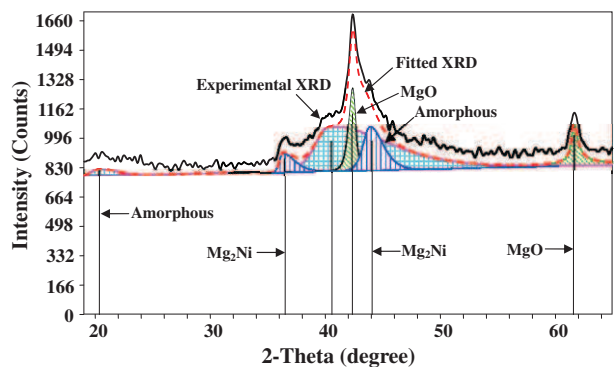


Fig. 5 – Experimental and fitted X-ray diffraction patterns of the $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}$ alloy with a fixed milling time of 48 h.

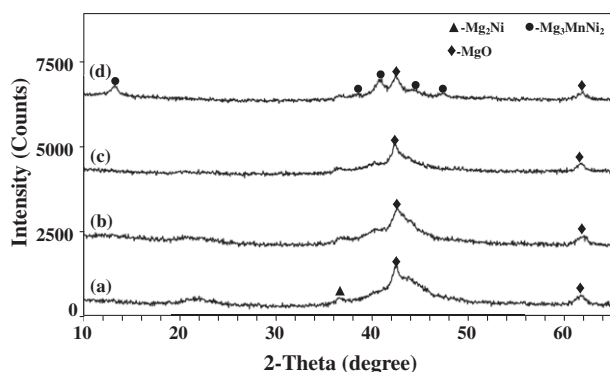


Fig. 6 – X-ray diffraction patterns of the $\text{Mg}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x$ alloys with a fixed milling time of 48 h: (a) $x = 0$ (b) $x = 0.125$ (c) $x = 0.25$ and (d) $x = 0.375$.

amorphous phase can be obtained. This can be ascribed to two reasons. Firstly, with the increase of Mn content, the alloy composition shifts to the $\text{Mg}_2\text{Ni} + \text{Mg}$ region in the Mg–Ni system. The increase of Mg content in the composition is favourable to the formation of amorphous phase [1]. Secondly, Ni is malleable and ductile, while Mn is hard and brittle. With the increase of substitution amount of Mn for Ni, the hardness and brittleness of MA powders substantially increase, which is favourable for the MA powders to get work hardened and can cause more intensive collisions among powders. As a result, more intensive collisions promote the more generations of a variety of defect structures (dislocations, vacancies, grain boundaries, etc.). These defect structures destabilize the ordered nature of the lattice and promote the formation of a disordered amorphous phase [4]. Based on the two reasons mentioned above, after long milling time of 48 h, the substitution of Mn for Ni could promote the formation of the amorphous phase. For the other milling time, such as 8 h, 16 h and 24 h, the amorphous phase is not found according to the results of XRD analysis. Because the Mg reacted with Ni to form Mg_2Ni phase for shorter milling time (8 h, 16 h, 24 h). The peaks of residual crystal phase of Mg_2Ni become more broadening. It is worthy to note that the main characteristic peaks of Mg_3MnNi_2 phase appear only when $x = 0.375$, which can be explained as follows. The ratios of Mg, Ni, Mn atom for Mg_3MnNi_2 phase and $\text{Mg}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x$ alloys when $x = 0.125, 0.25$ and 0.375 are 9:6:3, 48:21:3, 24:9:3 and 16:5:3, respectively. The schematic equations below are constructed artificially (These equations are not the real reactions and the product of Mg_3MnNi_2 on the right of the schematic Eq. (3), (4) and (5) does not indicate its real formation.):

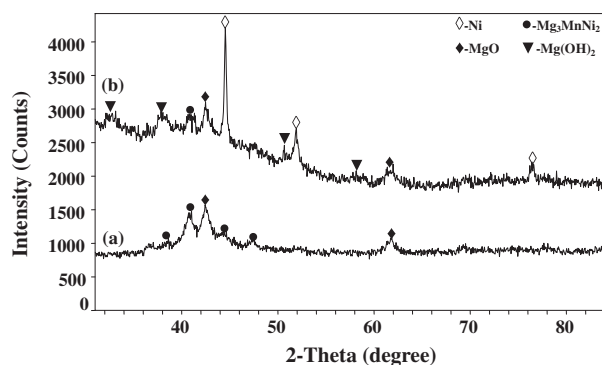
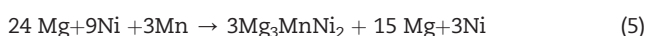
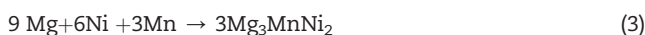


Fig. 7 – X-ray diffraction patterns of the $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.625}\text{Mn}_{0.375}$ alloys with a fixed milling time of 48 h: (a) initially after milling (b) after 12 charge/discharge cycles.

In all the schematic equations above, the Mn content is fixed at 3 on the left, the contents of Mg and Ni are adjusted according to the content of Mn. For the schematic Eq. (3), (4) ($x = 0.125$) and (5) ($x = 0.25$), 3Mn are completely consumed to form $3\text{Mg}_3\text{MnNi}_2$, whereas for schematic Eq. (6) ($x = 0.375$), 3Mn can not be exhausted to form $3\text{Mg}_3\text{MnNi}_2$ and only produces $5/2\text{Mg}_3\text{MnNi}_2$, resulting in the remnant of $1/2\text{Mn}$. For Eqs. (4) and (5), the Mg and Ni remain existing in the products, indicating that they are excess. However, for Eq. (6), Mn and Mg are excess. Considering Mg is always excess in Eqs. (4–6), the reason why there is the formation of Mg_3MnNi_2 phase only when $x = 0.375$ is that the content of Mn is excess relative to the ratio 9:6:3 in Mg_3MnNi_2 phase. This provides a guide to synthesize Mg_3MnNi_2 phase. Woo et al. [6] did not find the Mg_3MnNi_2 phase even after 120 h of milling for $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}$ alloy, which can be explained as that the Mn content of $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}$ alloy is not excess compared with the ratio of 9:6:3 in Mg_3MnNi_2 phase.

The XRD patterns of $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.625}\text{Mn}_{0.375}$ alloys before and after electrochemical cycle are shown in Fig. 7. After 12 charge/discharge cycles, the peaks of Mg(OH)_2 appear, confirming that the oxidation of MA alloys occurs in KOH solution during charge/discharge cycles. The sharp peaks of Ni are attributed to the decomposition of MA alloy and the addition of Ni for preparing electrode. This result is in good agreement with that obtained by Liu et al. [24]. It is noteworthy that the peaks of Mg_3MnNi_2 phase remain existing after 12 charge/discharge cycles, which indicates that the Mg_3MnNi_2 phase is relatively stable during charge/discharge cycles. Because of the small solubility of MgO in KOH solution and the slow reaction of MgO and H_2O , MgO is still present after 12 charge/discharge cycles. Lei et al. [25] have also reported the formation of MgO during cycling.

The SEM morphologies of $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.625}\text{Mn}_{0.375}$ alloys milled for 8 h and 48 h are shown in Fig. 8. It can be seen that most of the particles (in fact, they are clusters of smaller particles) are smaller than $20 \mu\text{m}$ in size after 8 h of milling in Fig. 8a. However, further milling (48 h of milling in Fig. 8b) does not dramatically decrease the particle size of $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.625}\text{Mn}_{0.375}$ alloys, which indicates that a steady-state equilibrium between fracturing (tending to decrease the particle size) and welding (tending to increase particle size) is attained. Fig. 9 shows the SEM

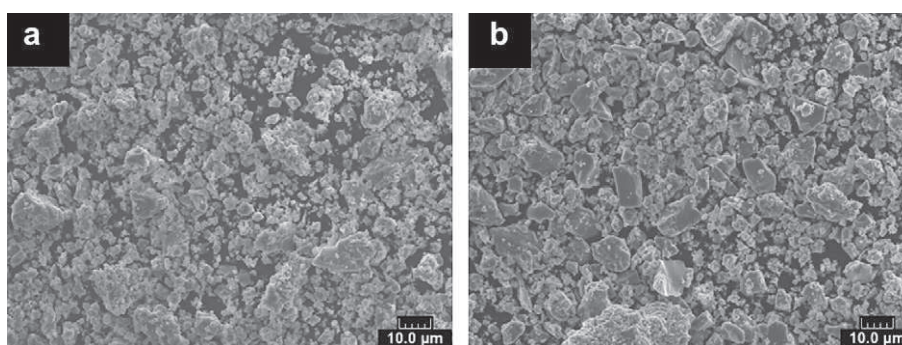


Fig. 8 – SEM morphologies of the $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.625}\text{Mn}_{0.375}$ alloys with different milling time: (a) 8 h (b) 48 h.

morphologies of $\text{Mg}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.375$) alloys with a fixed milling time of 48 h at higher magnification. It is observed that the powder particles in all the compositions are mainly flaky and show cleavage fracture morphology, which is in agreement with that observed in Ref. [15] and [26]. The powder particles are agglomerates of many smaller particles, namely subparticles with the size of several micrometres. The SEM morphology of $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.625}\text{Mn}_{0.375}$ alloys milled for 8 h at higher magnification also shows the similar structure. The reason for this phenomenon is that a large amount of energy of balling is transferred to subparticles, resulting in high concentration of defects and decrease of subparticles size. As a result, the surface free energy of subparticles substantially rises. In order to decrease the total energy of subparticles, they agglomerate together to form large clusters (particles mentioned above) to reduce the surface area for lowering surface free energy.

3.2. Electrochemical hydrogen storage properties

Discharge capacity as a function of cycle number for $\text{Mg}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.375$) alloys with a fixed milling time of 48 h is shown in Fig. 10. As can be seen, all alloys achieve their maximum discharge capacities at first charge/discharge cycle including Mg_3MnNi_2 phase, indicating that these alloys have excellent activation property. Whereas the Mg_3MnNi_2 alloy prepared by Hsu et al. [2] attains its maximum discharge capacity after 3 cycles. This difference is because of the different preparing methods. Obviously, in comparison with the method integrating conventional melting and IECF used in Ref. [2], mechanical alloying performed here can create more fresh surfaces and defects which are favourable for the diffusion of hydrogen. In addition, the crystallite size and lattice strain of Mg_3MnNi_2 phase are estimated to be 15.6 ± 3.6 nm and $1.09 \pm 0.34\%$, respectively. The

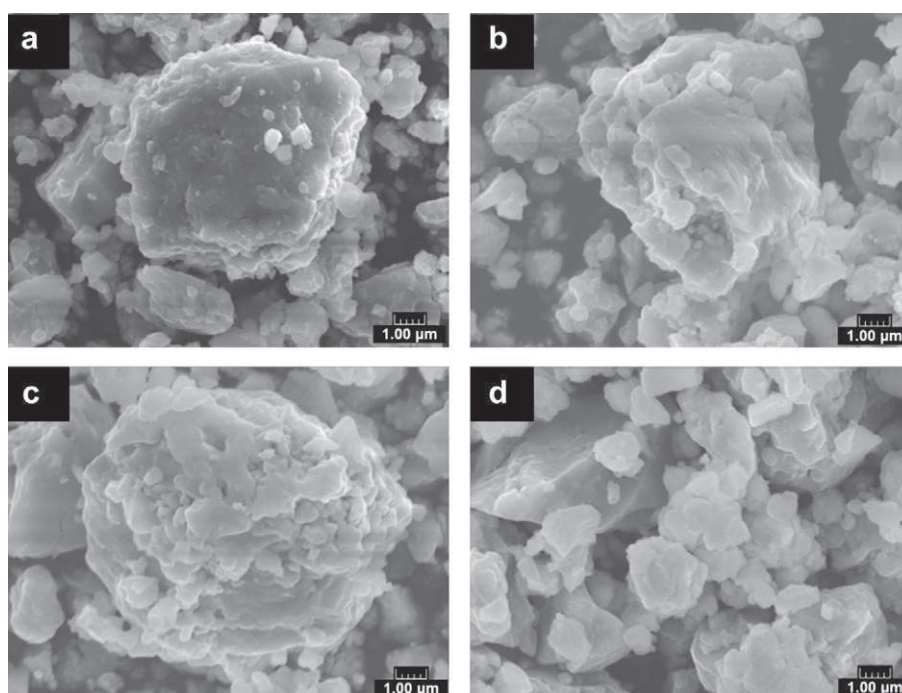


Fig. 9 – SEM morphologies of the $\text{Mg}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x$ alloys with a fixed milling time of 48 h: (a) $x = 0$ (b) $x = 0.125$ (c) $x = 0.25$ and (d) $x = 0.375$.

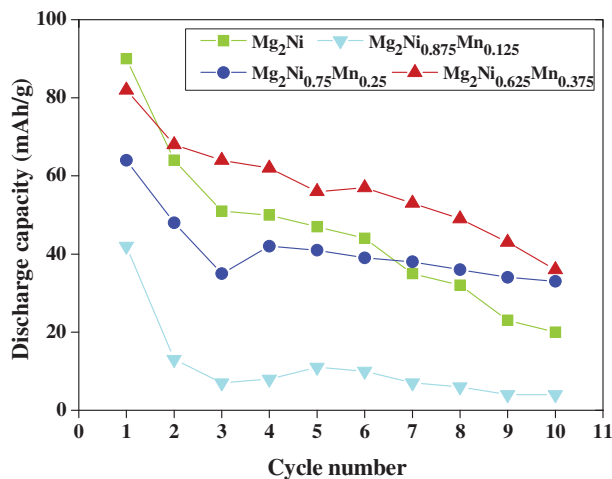


Fig. 10 – Discharge capacity as a function of cycle number for $\text{Mg}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.375$) alloys with a fixed milling time of 48 h.

smaller nanograins with larger lattice strain may enhance the activation performance [27]. Therefore, the improved activation property is obtained by MA in this study. With the increase of Mn from $x = 0.125$ to $x = 0.375$, the maximum discharge capacity grows monotonously from 42 mAh/g to 82 mAh/g. The discharge capacity of Mg_3MnNi_2 alloy is a little lower than that reported by Hsu et al. [2]. Two reasons are responsible for the lower discharge capacity. Firstly, it is due to the formation of MgO. The MgO may deplete the reacting powder of Mg required for synthesizing Mg-based hydrogen storage alloys. Secondly, the structure of alloy phases is another main reason for the poor discharge capacity. On the one hand, mechanical alloying can substantially decrease crystal size to nanoscale, introduce large numbers of grain boundaries and defects. The nanostructured phase can avoid the long-range diffusion of hydrogen atoms through the already formed hydride phase [28]. At the same time, quantities of microstrains introduced by the defects and grain boundaries can accelerate the hydrogen absorbing/desorbing process [27]. Therefore, MA can improve the discharge capacity of the alloys. On the other hand, the grain refining weakens the anti-corrosion capability of the MA alloy due to the inevitable inter-nanocrystalline corrosion [1], which consequently accelerates the corrosion of MA alloys in alkaline solution and result in the formation of $\text{Mg}(\text{OH})_2$. The layers of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ are not transparent to hydrogen so that these layers prevent hydrogen from further penetrating into

the alloys [29]. As a result, the discharge capacity of the MA alloy is considerably reduced.

Discharge capacities of $\text{Mg}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.375$) alloys with milling time and content of Mn are listed in Table 1. As can be seen, both milling time and Mn content can significantly influence the discharge capacities. Firstly, the discharge capacities increase with the increase of milling time. The explanation for this phenomenon is as below. With the prolongation of milling time, the microstructures of MA alloys experience the structural transformation process as follows:

Microcrystalline (0 h of milling) → Nanocrystalline (8 h, 16 h, 24 h of milling) → Amorphous with nanocrystalline (48 h of milling)

For nanocrystalline alloys, because of the reduction of crystallite size, the large number of interfaces and grain boundaries are produced, which can enhance the solubility and provide easier channel for the diffusion of hydrogen atoms. As a result, the faster kinetics (excellent activation property) and higher discharge capacity are obtained with the increase of milling time from 16 h to 24 h. With further prolongation of milling time to 48 h, the amorphous phase is formed with the residual nanocrystallites embedded in it. The formation of amorphous phase significantly increases the disordered degree, resulting in the wide energy distribution of the available site for hydrogen atom in the amorphous structure. Orimo et al. [30] reported that the maximum hydrogen concentrations of the three regions had been experimentally determined to be 0.3% in the grain region of nanocrystalline Mg_2Ni , 4.0% in the interface between Mg_2Ni grains and 2.2% in the amorphous region. For the nanocrystalline/amorphous composite MA alloys that possess a great number of interfaces, the amorphous phase has larger capacity of hydrogen than nanograins. In addition, the amorphous region around nanocrystallites provides an easier access of hydrogen into the nanograins. As a result, the synergic effect between nanocrystalline and amorphous phase can significantly improve the kinetic properties (activation property) and increase the discharge capacity of MA alloys. Therefore, due to the structural transformation, the discharge capacities increase with the prolongation of milling time.

Secondly, as listed in Table 1, the discharge capacity of $\text{Mg}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.375$) MA alloys monotonously decreases with the increase of Mn content for 16 h of milling, which is presumably caused by the unreacted element Mn in the MA alloys [6]. It is possible that the

Table 1 – Discharge capacities of $\text{Mg}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.375$) alloys with milling time and the content of Mn.

Milling time (h)	Discharge capacity (mAh/g)			
	Mg_2Ni	$\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}$	$\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}$	$\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.625}\text{Mn}_{0.375}$
16	17	10	8	5
24	28	8	21	19
48	90	42	64	82

existence of Mn could inhibit the absorption and penetration of hydrogen on the surface of MA alloys and consequently set up an obstacle for hydriding. Therefore, the discharge capacities decrease with the increase of Mn content. For the $\text{Mg}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.375$) alloys milled for 24 h, the discharge capacities also shows a rough tendency to decrease with the increase of Mn content except $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}$ MA alloy. The reason for this phenomenon is similar as that for 16 h of milling. The exception for $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}$ MA alloy milled for 24 h can be explained as follows. There exist Mn and MgNi_2 simultaneously in $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}$ MA alloy. Although the phase composition is the same for $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}$ MA alloy milled for 16 h and 24 h, the prolongation of milling time from 16 h to 24 h causes a better dispersion of Mn and MgNi_2 phase in MA alloy. In contrast to Mg_2Ni , the MgNi_2 phase does not interact with hydrogen [31]. Therefore, Mn and MgNi_2 phase further hinder the absorption and penetration of hydrogen on the surface of $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}$ MA alloy. As a result, the discharge capacity of $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}$ MA alloy is lowest among all MA alloys milled for 24 h and even lower than its discharge capacity for 16 h of milling. For 16 h and 24 h of milling, there also exists MgNi_2 phase in Mg_2Ni MA alloy, whereas the unreacted Mn is present in other MA alloys and Mn is possible to be dominant in terms of hindering the absorption and penetration of hydrogen on the surface of MA alloys compared with MgNi_2 phase. Therefore, the Mg_2Ni MA alloy shows the highest discharge capacity among all the MA alloys milled for 16 h or 24 h. The reason why the $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}$ MA alloy milled for 16 h does not show the lowest discharge capacity among all MA alloys milled for 16 h is that the MgNi_2 phase is not dispersed sufficiently. As a result, the inhibiting effects of Mn on absorption and penetration of hydrogen on the surface of MA alloys is dominant for 16 h of milling. Therefore, the discharge capacities of $\text{Mg}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.375$) MA alloys monotonously decrease with the increase of Mn content for 16 h of milling as mentioned above.

As can be obtained in Table 1, for 48 h of milling, the Mg_2Ni MA alloy shows the highest discharge capacity among all MA alloys at the first cycle, which is due to its high content of Mg_2Ni nanocrystallites and numbers of interfaces between nanocrystallites. With the rise of Mn content from $x = 0.125$ to 0.375, the discharge capacities gradually increase. It can be seen in Fig. 6 that, the peaks become smoother and lower from $x = 0.125$ to 0.25, which reveals the increase of disordered degree and amorphous phase proportion. Therefore, the substitution of Mn for Ni enhances the amorphous phase forming ability of the MA alloys, leading to a higher discharge capacity of $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}$ alloy than $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}$ alloy. Huang et al. [32] also indicate that the increase of discharge capacity is strongly influenced by the amorphous phase proportion in the alloys. The formation of new phase Mg_3MnNi_2 is responsible for the high discharge capacity of $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.625}\text{Mn}_{0.375}$ alloy. As shown in Fig. 10, in spite of the fact that the Mg_2Ni MA alloy has the highest discharge capacity among all MA alloys at the first cycle, the discharge capacity of $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.625}\text{Mn}_{0.375}$ MA alloy begins to overtake that of it from the second cycle because of the formation of the new phase Mg_3MnNi_2 . Hsu et al. [2] also reported that Mg_3MnNi_2 phase could effectively improve the reaction activity of the electrode

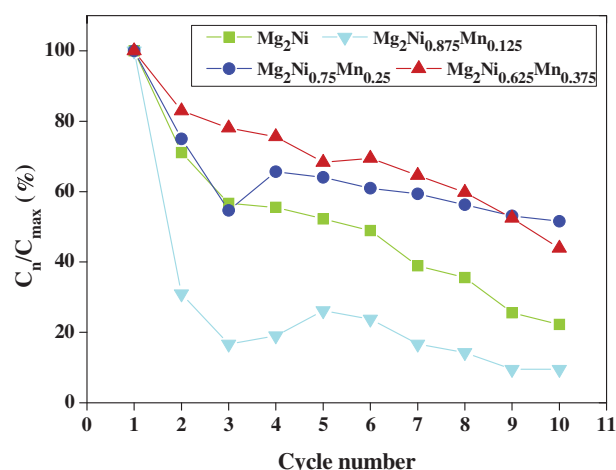


Fig. 11 – Evolution of the capacity retaining rate of the $\text{Mg}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.375$) alloys milled for 48 h with the cycle number.

alloys and the discharge capacity of electrode alloys increases with the increase of Mg_3MnNi_2 phase content. Therefore, the discharge capacity of $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.625}\text{Mn}_{0.375}$ MA alloy is enhanced due to the formation of new phase Mg_3MnNi_2 .

Cycle stability can be evaluated by capacity retaining rate (R_h) as that introduced in Ref. [1]. $R_h = C_n/C_{\max} \times 100\%$, where C_n and C_{\max} are the discharge capacity of the n th cycle and the maximum discharge capacity, respectively. The evolution of the capacity retaining rate of the $\text{Mg}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.375$) alloys milled for 48 h with the cycle number is illustrated in Fig. 11. All MA alloys show the tendency of capacity degradation. As shown in Fig. 7, the peaks of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ are identified after 12 charge/discharge cycles. In fact, all MA alloys show the formation of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ during charge/discharge cycles. $\text{Mg}(\text{OH})_2$ not only consumes the MA alloys, but also increases the resistance of electrodes, resulting in inhibiting the charge transfer. Therefore it can be inferred that the discharge capacity degradation of MA alloys is mainly attributed to $\text{Mg}(\text{OH})_2$. After 10 cycles, the R_h of Mg_2Ni and $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}$ MA alloys fall to 22% and 10% respectively, implying the poor cycle stability. Whereas, for $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}$ and $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.625}\text{Mn}_{0.375}$ MA alloys, the values of R_h are 52% and 44%, respectively, showing the improved cycle stability compared with Mg_2Ni MA alloy. It is obvious that the proper substitution of Mn for Ni could improve the cycle stability of MA alloys. For $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}$ and $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}$ MA alloys, the amorphous and nanocrystalline phases coexist in them as shown in Figs. 4 and 5. Zhang et al. [8] reported that the formation of amorphous phase was responsible for the enhanced cycle stability. On the other hand, the grain refining weakens the anti-corrosion capability of the alloy due to the inevitable inter-nanocrystalline corrosion [1]. These two factors function together to influence the cycle stability of MA alloys. For Mg_2Ni MA alloys, due to high content of Mg_2Ni nanocrystallites and numbers of interfaces between nanocrystallites (fewer amorphous phase compared with $x = 0.125$ and 0.25), it is oxidized more easily and its discharge capacity decreases more rapidly with the increase of cycle number. For

Mg₂Ni_{0.75}Mn_{0.25} MA alloy, its significantly improved amorphous phase forming ability is dominant, therefore its cycle stability is enhanced. Whereas for Mg₂Ni_{0.875}Mn_{0.125} MA alloy, the latter factor is dominant, as a result, its cycle stability is weakened. The improvement of cycle stability of Mg₂Ni_{0.625}Mn_{0.375} MA alloy is due to the formation of the new phase Mg₃MnNi₂. As shown in Fig. 7, the Mg₃MnNi₂ phase remains existing after 12 charge/discharge cycles, which indicates that Mg₃MnNi₂ phase is relatively stable. Hsu et al. [2] also indicated that Mg₃MnNi₂ phase could enhance the anti-corrosive performance and possesses a positive effect on the retardation of cycling capacity degradation rate of the electrode alloys. The improved cycle stability of Mg₂Ni_{0.75}Mn_{0.25} alloy is at the expense of the reduction of the discharge capacity. In contrast, the Mg₃MnNi₂ phase can significantly improve the cycle stability under maintaining a relative high discharge capacity compared with other substituted MA alloys.

4. Conclusions

The structure and electrochemical hydrogen storage properties of Mg₂Ni_{1-x}Mn_x ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.375$) alloys prepared by mechanical alloying have been investigated. Based on this study, the following conclusions can be obtained: (1) it is difficult for Mn to substitute Ni site in Mg₂Ni lattice structure. The substitution of Mn for Ni could inhibit the formation of MgNi₂ phase with the increases of x from 0 to 0.375. After 48 h of milling, the results of XRD analysis indicates that the substitution of Mn for Ni could promote the formation of the amorphous phase when x increases from 0 to 0.25. The amorphous and nanocrystalline Mg₂Ni coexist in the Mg₂Ni_{1-x}Mn_x ($x = 0, 0.125, 0.25$) alloys milled for 48 h with nanocrystallites embedded in the amorphous matrix. (2) The new phase Mg₃MnNi₂ is synthesized only when $x = 0.375$ after 48 h of milling. To the best of our knowledge, this is the first time that the one-step mechanical alloying in argon atmosphere is reported to synthesize the new Mg₃MnNi₂ phase. This new phase belongs to the face-centered cubic lattice ($Fd\bar{3}m$) with the lattice constant a being 1.1484 nm. Estimated from the peaks broadening, the crystallite size and lattice strain of Mg₃MnNi₂ phase are 15.6 ± 3.6 nm and $1.09 \pm 0.34\%$, respectively. The phase formation mechanism of Mg₃MnNi₂ is probably that with the increase of milling time, the lattice structure of Mg₂Ni phase was destroyed and simultaneously amorphous phase was formed. And then Mg, Ni and Mn atoms rearranged to form Mg₃MnNi₂ phase. In the middle of this process, the substitution of Mn for Ni may also play a role of promoting the formation of amorphous phase. It is suggested that in order to synthesize Mg₃MnNi₂, the content of Mn should be excess relative to the ratio 9:6:3 of Mg, Ni and Mn in Mg₃MnNi₂ phase. (3) The SEM observation reveals that all the MA alloys particles are mainly flaky and show cleavage fracture morphology and these particles are agglomerates of many smaller particles, namely subparticles. (4) All MA alloys have excellent activation properties. With the increase of milling time, the discharge capacities of MA alloys rise. The discharge capacities of Mg₂Ni_{1-x}Mn_x ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.375$) MA alloys monotonously decrease with the increase of Mn

content for 16 h of milling, which is presumably caused by the unreacted element Mn in the MA alloys. It is possible that the existence of Mn could inhibit the absorption and penetration of hydrogen on the surface of MA alloys and consequently set up an obstacle for hydriding. For the Mg₂Ni_{1-x}Mn_x ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.375$) alloys milled for 24 h, the discharge capacities also show a rough tendency to decrease with the increase of Mn content except Mg₂Ni_{0.875}Mn_{0.125} MA alloy. For the Mg₂Ni_{1-x}Mn_x ($x = 0.125, 0.25, 0.375$) MA alloys with a fixed milling time of 48 h, the discharge capacities rise with the increase of substitution of Mn for Ni. From $x = 0.125$ to 0.25, the substitution of Mn for Ni enhances the amorphous phase forming ability of MA alloys and consequently improves the discharge capacity. Mg₂Ni_{0.625}Mn_{0.375} MA alloy shows the highest discharge capacity among these three MA alloys due to the formation of new phase Mg₃MnNi₂. The appearance of MgO in MA alloys is one reason for causing a poor discharge capacity. Furthermore, nanocrystallites and numbers of interfaces between nanocrystallites introduced by mechanical alloying cause an easier inter-nanocrystalline corrosion, which also results in a lower discharge capacity and a poor cycle stability. Reducing the formation of MgO and improving the inter-nanocrystalline corrosion is the next aim of research. Mg(OH)₂ is produced during charge/discharge cycle in all MA alloys, which leads to the degradation of discharge capacity. Amorphous phase is favourable for improving cycle stability. Mg₃MnNi₂ phase is relatively stable during charge/discharge cycles and therefore can significantly enhance the cycle stability under simultaneously maintaining a high discharge capacity.

Acknowledgments

This work is supported by China Scholarship Council (China) and UTBM (France) in the framework of UT-INSA project (2008). The authors would like to thank Dr. O. Rapaud (LERMPS, UTBM, France) and V. Moutarlier (Institut UTINAM, UMR 6213, France) for their technical assistance concerning SEM and XRD experiments.

REFERENCES

- [1] Zhang Y, Ren H, Li B, Guo S, Pang Z, Wang X. Electrochemical hydrogen storage characteristics of nanocrystalline and amorphous Mg₂₀Ni_{10-x}Co_x ($x = 0-4$) alloys prepared by melt spinning. *Int J Hydrogen Energy* 2009;34:8144–51.
- [2] Hsu F, Lin C, Lee S, Lin C, Bor H. Effect of Mg₃MnNi₂ on the electrochemical characteristics of Mg₂Ni electrode alloy. *J Power Sources* 2010;195:374–9.
- [3] Anik M, Gasan H, Topcu S, Akay I, Aydinbeyli N. Electrochemical hydrogen storage characteristics of Mg_{1.5}Al_{0.5-x}Zr_xNi ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$) alloys synthesized by mechanical alloying. *Int J Hydrogen Energy* 2009;34:2692–700.
- [4] Suryanarayana C. Mechanical alloying and milling. *Progr Mater Sci* 2001;46:1–184.
- [5] Kohno T, Tsuruta S, Kanda M. The hydrogen storage properties of new Mg₂Ni alloy. *J Electrochem Soc* 1996;143:L198–9.

- [6] Woo J, Lee K. Electrode characteristics of nanostructured Mg_2Ni -type alloys prepared by mechanical alloying. *J Electrochem Soc* 1999;146:819–23.
- [7] Abdellaoui M, Mokbli S, Cuevas F, Latroche M, Guegan AP, Zarrouk H. Structural, solid–gas and electrochemical characterization of Mg_2Ni -rich and $\text{Mg}_{100-x}\text{Ni}_x$ amorphous-rich nanomaterials obtained by mechanical alloying. *Int J Hydrogen Energy* 2006;31:247–50.
- [8] Zhang Y, Han X, Li B, Ren H, Dong X, Wang X. Electrochemical characteristics of $\text{Mg}_{2-x}\text{Zr}_x\text{Ni}$ ($x = 0\text{--}0.6$) electrode alloys prepared by mechanical alloying. *J Alloys Compd* 2008;450:208–14.
- [9] Jurczyk M, Smardz L, Okonska I, Jankowska E, Nowak M, Smardz K. Nanoscale Mg-based materials for hydrogen storage. *Int J Hydrogen Energy* 2008;33:374–80.
- [10] Wang M, Zhang L, Zhang Y, Sun L, Tan Z, Xu F, et al. Effects of partial substitution by Fe and Co for Ni in the $\text{Mg}_{1.75}\text{Al}_{0.25}\text{Ni}$ electrode alloy on their electrochemical performances. *Int J Hydrogen Energy* 2006;31:775–9.
- [11] Takahashi Y, Yukawa H, Morinaga M. Alloying effects on the electronic structure of Mg_2Ni intermetallic hydride. *J Alloys Compd* 1996;242:98–107.
- [12] Yang HB, Yuan HT, Ji JT, Sun H, Zhou ZX, S Zhang Y. Characteristics of $\text{Mg}_{2-x}\text{Ni}_{0.75}\text{M}_{0.25}$ ($M = \text{Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu}$ and Zn) alloys after surface treatment. *J Alloys Compd* 2002;330–332:640–4.
- [13] Jurczyk M, Smardz L, Szajek A. Nanocrystalline materials for Ni–MH batteries. *Mater Sci Eng B* 2004;108:67–75.
- [14] Kohno T, Kanda M. Effect of partial substitution on hydrogen storage properties of Mg_2Ni alloy. *J Electrochem Soc* 1997;144:2384–8.
- [15] Gasiorowski A, Iwasieczko W, Skoryna D, Drulis H, Jurczyk M. Hydriding properties of nanocrystalline $\text{Mg}_{2-x}\text{M}_x\text{Ni}$ alloys synthesized by mechanical alloying ($M = \text{Mn, Al}$). *J Alloys Compd* 2004;364:283–8.
- [16] Tsushio Y, Akiba E. Hydrogen desorption properties of the quaternary alloy system $\text{Mg}_{2-x}\text{M}_1\text{Ni}_{1-y}\text{M}_2\text{Y}$. *J Alloys Compd* 1998;267:246–51.
- [17] Denys RV, Saldan IV, Delaplane RG, Berezovets VV, Zavaliy IY. Structure and hydrogenation properties of new magnesium-based alloys. IX International Conference on Hydrogen Materials Science & Chemistry of Carbon Nanomaterials, Sevastopol, Ukraine, 2005, pp. 152.
- [18] Dobrovolsky VD, Ershova OG, Solonin YM. Thermal stability and H-desorption properties of $\text{Mg}_3\text{MnNi}_2\text{H}_x$ prepared by reactive mechanical alloying of powders Mg, Mn, Ni in H_2 -atmosphere. In: Baranowski B, Zaginichenko SY, Schur DV, Skorokhod VV, Veziroglu A, editors. *Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems*. Netherlands: Springer; 2008. p. 467–72.
- [19] Williamson GK, Hall WH. X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram. *Acta Metall* 1953;1:22–31.
- [20] Varin RA, Li S, Wronski Z, Morozova O, Khomenko T. The effect of sequential and continuous high-energy impact mode on the mechano-chemical synthesis of nanostructured complex hydride Mg_2FeH_6 . *J Alloys Compd* 2005;390:282–96.
- [21] Li S, Varin RA, Morozova O, Khomenko T. Controlled mechano-chemical synthesis of nanostructured ternary complex hydride Mg_2FeH_6 under low-energy impact mode with and without pre-milling. *J Alloys Compd* 2004;384:231–48.
- [22] Soubeyroux JL, Fruchart D, Mikou A, Pezat M, Darriet B. Etude structurale du systeme $\text{Mg}_2\text{Ni}-\text{H}_2$ I – La solution solide Mg_2NiH_x ($x = 0.30$). *Mat Res Bull* 1984;19:895–904.
- [23] Orimo S, Fujii H. Hydriding properties of nanostructured Mg- x at.% Ni ($x = 33\text{--}50$) with a different amount of amorphous MgNi. *Int J Hydrogen Energy* 1999;24:933–7.
- [24] Liu W, Lei Y, Sun D, Wu J, Wang Q. A study of the degradation of the electrochemical capacity of amorphous $\text{Mg}_{50}\text{Ni}_{50}$ alloy. *J Power Sources* 1996;58:243–7.
- [25] Lei YQ, Wu YM, Yang QM, Wu J, Wang QD. Electrochemical-behavior of some mechanically alloyed Mg–Ni-based amorphous hydrogen storage alloys. *Z Phys Chem* 1994;183:379–84.
- [26] Ebrahimi-Purkani A, Kashani-Bozorg SF. Nanocrystalline Mg_2Ni -based powders produced by high-energy ball milling and subsequent annealing. *J Alloys Compd* 2008;456:211–5.
- [27] Niu H, Northwood DO. Enhanced electrochemical properties of ball-milled Mg_2Ni electrodes. *Int J Hydrogen Energy* 2002;27:69–77.
- [28] Zaluski L, Zaluska A, Ström-Olsen JO. Nanocrystalline metal hydrides. *J Alloys Compd* 1997;253–254:70–9.
- [29] Zaluska A, Zaluski L, Ström-Olsen JO. Nanocrystalline magnesium for hydrogen storage. *J Alloys Compd* 1999;288:217–25.
- [30] Orimo S, Fujii H. Materials science of Mg–Ni-based new hydrides. *Appl Phys A* 2001;72:167–86.
- [31] Terzieva M, Khrussanova M, Peshev P. Hydriding and dehydriding characteristics of Mg– LaNi_5 composite materials prepared by mechanical alloying. *J Alloys Compd* 1998;267:235–9.
- [32] Huang LJ, Liang GY, Sun ZB, Wu DC. Electrode properties of melt-spun Mg–Ni–Nd amorphous alloys. *J Power Sources* 2006;160:684–7.

ANNEXE 4

Huang LW, Elkedim O, Hamzaoui R. First principles investigation of the substitutional doping of Mn in Mg_2Ni phase and the electronic structure of Mg_3MnNi_2 phase. Journal of Alloys and Compounds 2011; 509 : S328–33.



First principles investigation of the substitutional doping of Mn in Mg_2Ni phase and the electronic structure of Mg_3MnNi_2 phase

L.W. Huang*, O. Elkedim*, R. Hamzaoui

FEMTO-ST, MN2S, Université de Technologie de Belfort-Montbéliard, Site de Sévenans, 90010 Belfort cedex, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 4 July 2010

Received in revised form 5 August 2010

Accepted 25 August 2010

Available online 28 September 2010

Keywords:

First principles calculation

Mn-doped Mg_2Ni

Mg_3MnNi_2

Enthalpy of formation

Electronic structure

ABSTRACT

The substitutional doping of Mn in Mg_2Ni phase and the electronic structure of Mg_3MnNi_2 phase have been investigated by first principles density functional theory calculations. The calculation of enthalpy of formation shows that among the four different lattice sites of Mg(6f), Mg(6i), Ni(3b) and Ni(3d) in Mg_2Ni unit cell, the most preferable site of substitution of Mn in Mg_2Ni lattice has been confirmed to be Mg(6i) lattice site. The constructed $\text{Mg}_9\text{Mn}_{3\text{Mg}(6i)}\text{Ni}_6$ structure by replacing 3 Mg atoms at Mg(6i) lattice sites with 3 Mn atoms in the Mg_2Ni unit cell is less stable. In contrast, the cubic Mg_3MnNi_2 phase that has the same composition as that of $\text{Mg}_9\text{Mn}_{3\text{Mg}(6i)}\text{Ni}_6$ structure possesses good stability. Analysis of density of states (DOS) indicates that there is a strong hybridization between Mg s, Mg p and Ni d electrons, which is dominant in controlling the structural stability of pure and Mn-doped Mg_2Ni phases. The Mn-substitution in Mg_2Ni unit cell weakens the interaction between Mg s, Mg p and Ni d electrons, especially for $\text{Mg}_9\text{Mn}_{3\text{Mg}(6i)}\text{Ni}_6$ phase. The cubic Mg_3MnNi_2 phase possesses a strong hybridization between Mn and Mg, Ni atomic orbits under simultaneously retaining the strong bonding among Mg s, Mg p and Ni d electrons. Based on the calculated results, the stability of phases gradually decreases along the sequence pure Mg_2Ni phase > Mg_3MnNi_2 phase > Mn-substitution doped Mg_2Ni phase.

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Mg_2Ni is considered to be one of the most promising hydrogen storage alloys, because of its lightweight, low cost and high theoretical gravimetric hydrogen storage capacity (3.6 mass%, assuming the formation of Mg_2NiH_4). Besides, it can absorb and desorb hydrogen at moderate temperatures and pressures. However, the poor hydriding/dehydriding kinetics and high thermodynamical stability of Mg_2NiH_4 (requiring 280 °C for 1 bar hydrogen [1]) become the obstacle for the practical use for hydrogen storage. Mn, as a ternary element, has been experimentally added into Mg_2Ni for improving its hydrogen storage properties. Different literatures reported different substitution methods. Some authors used Mn to substitute Ni [2–3], while others used Mn to substitute Mg in Mg_2Ni [4–5]. However, these literatures only focus on the nominal change of initial elemental composition after Mn-substitution, which does not mean that the real substitution of lattice sites of atoms (Mg or Ni) in Mg_2Ni alloy is generated. In theoretical aspect, Jurczyk et al. [6] carried out the total energy calculations for $\text{Mg}_{11/6}\text{Mn}_{1/6}\text{Ni}$ and indicated that the impurity atoms Mn preferred Mg(6i) position. However, the total energy calculations of the substitution of

Ni by Mn were not reported and not compared with that of Mg, too. Therefore, whether Mn prefers to substitute Ni or Mg lattice sites in Mg_2Ni as well as the specific position of substitution is not clear. Many works have been dedicated to the investigation of electronic and structural properties of high temperature (HT)- Mg_2NiH_4 (cubic) [7–8] and low temperature (LT)- Mg_2NiH_4 (monoclinic) [8–10]. Takahashi et al. [11] studied the electronic structure of Mg_2Ni intermetallic hydride containing a variety of alloying elements (V, Cr, Fe, Co, Cu, Zn) by the DV-X α cluster method. van Setten et al. [12] investigated the effects of transition metal (Fe, Co, Cu) doping of Mg_2NiH_4 by first principles density functional theory calculations. However, there are very few reports on the theoretical calculation on the substitutional doping of Mn in Mg_2Ni phase and this subject needs to be further studied.

We have reported the synthesis of the new nanocrystalline Mg_3MnNi_2 phase by the one-step mechanical alloying in argon atmosphere [13]. This phase, as a new hydrogen storage alloy, has been proved to possess better electrochemical hydrogen storage properties. To the best of our knowledge, the electronic structure investigation on Mg_3MnNi_2 phase has not been reported.

In this work, we study the substitutional doping of Mn in Mg_2Ni phase as well as the electronic structure of Mg_3MnNi_2 phase by first principles density functional theory calculations. The preferable site of substitution of Mn in Mg_2Ni lattice has been determined by total energy calculation, which provides a guide for using the method of elemental substitution to improve the hydrogen storage

* Corresponding authors. Tel.: +33 3 84583545; fax: +33 3 84583000.

E-mail addresses: liwu.huang@utbm.fr (L.W. Huang), omar.elkedim@utbm.fr (O. Elkedim).

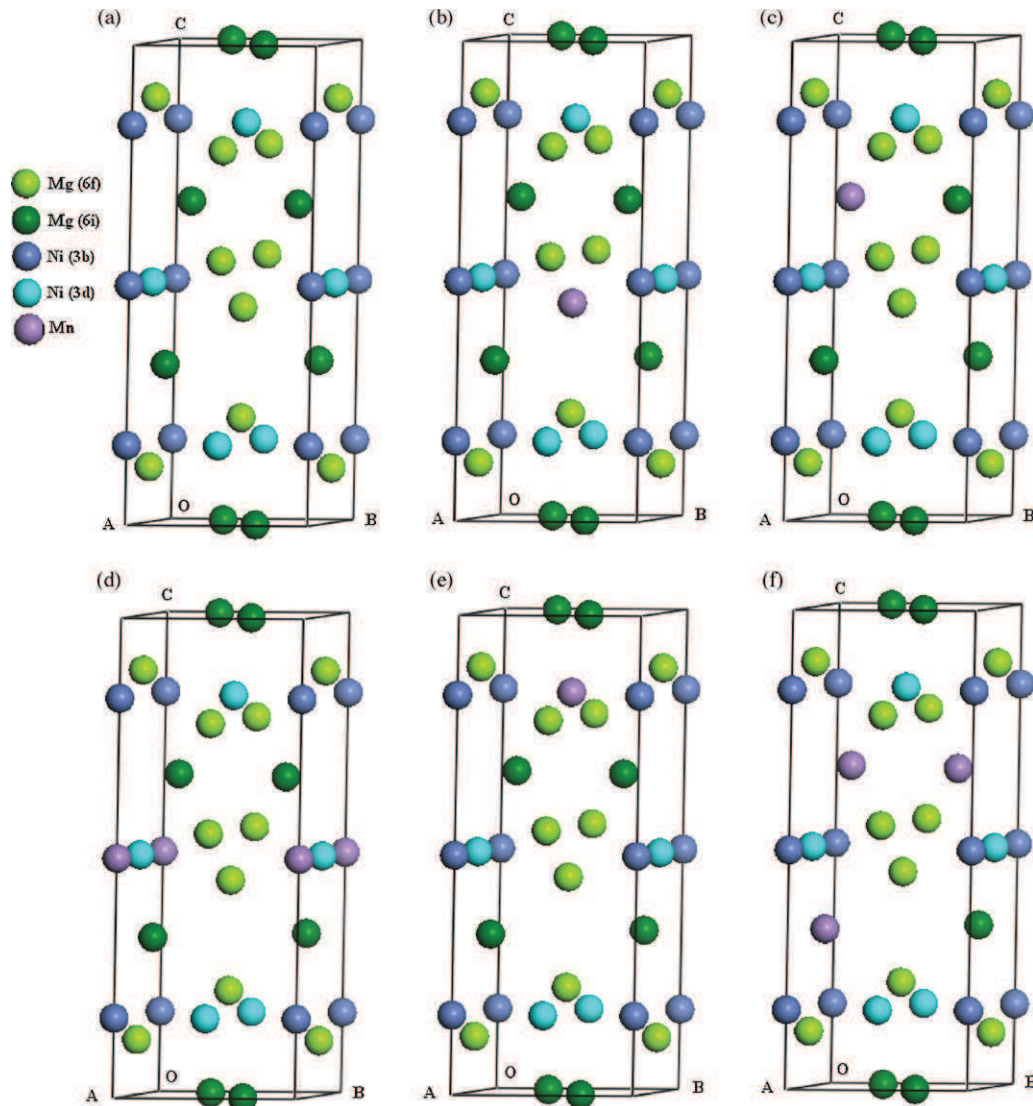


Fig. 1. Models of the unit cell of Mg_2Ni (a), $\text{Mg}_{11}\text{Mn}_{\text{Mg}(6f)}\text{Ni}_6$ (b), $\text{Mg}_{11}\text{Mn}_{\text{Mg}(6i)}\text{Ni}_6$ (c), $\text{Mg}_{12}\text{Mn}_{\text{Ni}(3b)}\text{Ni}_5$ (d), $\text{Mg}_{12}\text{Mn}_{\text{Ni}(3d)}\text{Ni}_5$ (e) and $\text{Mg}_9\text{Mn}_3\text{Mg}_{(6i)}\text{Ni}_6$ (f).

properties of Mg_2Ni intermetallic compound. Furthermore, the change of structural stability from the Mn-substitution doped Mg_2Ni phase to Mg_3MnNi_2 phase is studied for explaining the formation process of Mg_3MnNi_2 phase.

2. Computational models and method

The structure of Mg_2Ni phase is shown in Fig. 1a. Its unit cell belongs to the space group $P6_222$ with lattice parameters $a = 5.216(6)\text{Å}$, $c = 13.20(6)\text{Å}$ [14]. The Mg_2Ni unit cell contains 6 formula units, which can be expressed as $\text{Mg}_{12}\text{Ni}_6$. The 12 Mg atoms occupy 6f and 6i lattice sites, while 6 Ni atoms occupy 3b and 3d lattice sites. The different lattice sites are denoted by the balls in different colors as shown in Fig. 1a. To investigate the effects of substitutional doping, a Mn atom is introduced into the Mg_2Ni unit cell to substitute the atom at $\text{Mg}(6f)$, $\text{Mg}(6i)$, $\text{Ni}(3b)$ and $\text{Ni}(3d)$ lattice sites, respectively. The corresponding doped unit cells are presented in Fig. 1b–e (In Fig. 1d, only one fourth of each Mn atom located at the edges of lattice belongs to the doped unit cell).

The unit cell of Mg_3MnNi_2 phase is shown in Fig. 2a. It has a cubic symmetry (space group $Fd-3m$) with lattice parameter $a = 11.564\text{Å}$

[15]. Each unit cell contains 16 formula units of Mg_3MnNi_2 , namely $\text{Mg}_{48}\text{Mn}_{16}\text{Ni}_{32}$. 48 Mg atoms, 16 Mn atoms and 32 Ni atoms occupy $\text{Mg}(48f)$, $\text{Mn}(16d)$ and $\text{Ni}(32e)$ lattice sites, respectively. In order to increase the computational efficiency, the primitive cell shown in Fig. 2b is used in the calculation. It has 12 Mg atoms, 4 Mn atoms and 8 Ni atoms, namely $\text{Mg}_{12}\text{Mn}_4\text{Ni}_8$. By replacing 3 Mg atoms with 3 Mn atoms in the Mg_2Ni unit cell (shown in Fig. 1f), the corresponding chemistry formula $\text{Mg}_9\text{Mn}_3\text{Ni}_6$ is obtained, namely 3 formula units of Mg_3MnNi_2 , which shows the same composition as that of the new Mg_3MnNi_2 phase. Because of the difference between Mg_2Ni lattice (space group $P6_222$ [14]) and Mg_3MnNi_2 lattice (space group $Fd-3m$ [15]), the size of $\text{Mg}_9\text{Mn}_3\text{Ni}_6$ phase (based on Mg_2Ni unit cell) is different from that of the primitive cell of Mg_3MnNi_2 phase. However, their same chemical composition makes it possible to compare the stability of different structures (This has a similarity with the allotropy).

The calculation in this work has been carried out using the CASTEP programme [16], which is a first principles quantum mechanical code based on the density functional theory. It employs plane-wave basis sets to treat valence electrons and pseudopotentials to approximate the potential field of ionic cores (including nuclei and tightly bond core electrons) [17]. The Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) [18] generalized gradient approx-

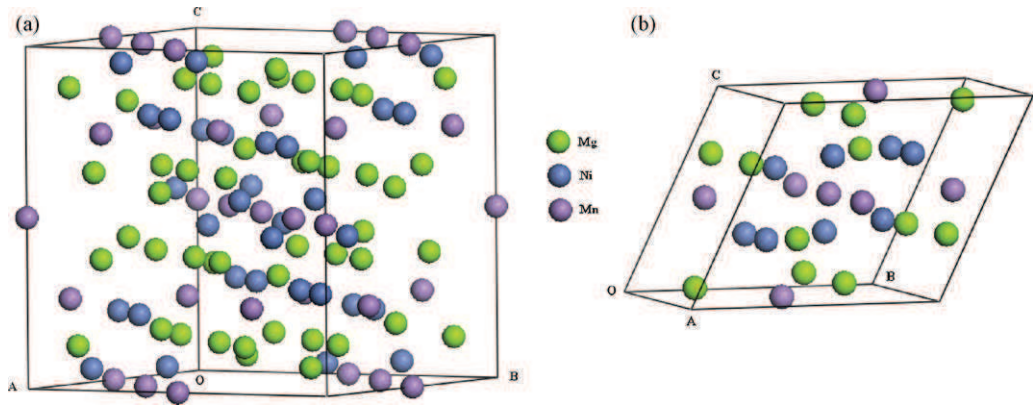


Fig. 2. Models of the unit cell (a) and primitive cell (b) of Mg₃MnNi₂ phase.

Table 1
Experimental and calculated structural parameters of Mg₂Ni and Mg₃MnNi₂ phase.

Compound	Lattice constants (Å)			Atom site	Fractional coordinates					
		Experimental	Calculated		Experimental			Calculated		
Mg ₂ Ni (<i>P6₃/22</i>)	<i>a</i>	5.216(6) [14]	5.218	Mg(6f)	0.5	0	0.1149(2) [14]	0.5	0	0.1163
	<i>c</i>	13.20(6)	13.246	Mg(6i)	0.1635(6)	0.327	0	0.1642	0.3284	0
				Ni(3b)	0	0	0.5	0	0	0.5
				Ni(3d)	0.5	0	0.5	0.5	0	0.5
Mg ₃ MnNi ₂ (<i>Fd-3m</i>)	<i>a</i>	11.564 [15]	11.549	Mg(48f)	0.3239	0.125	0.125 [15]	0.3245	0.125	0.125
				Mn(16d)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
				Ni(32e)	0.70529	0.70529	0.70529	0.70534	0.70534	0.70534

The digits in parentheses for experimental lattice constants and fractional coordinates are standard deviations.

imation (GGA) exchange and correlation potential was used in the calculations. The transition metals (Ni, Mn) were treated by spin polarized calculation. Ultrasoft pseudopotentials [17] in reciprocal space were used to replace the core electrons. We have tested the dependence of the total energy on the energy cutoff values and the *k*-point sets. For example, for Mg₂Ni unit cell, when the energy cutoff is higher than 380 eV and the *k*-point sets are beyond 6 × 6 × 2, the change in total energy is less than 1.64 meV/atom. In consideration of computational cost, all the geometry optimization calculations were performed with a 380 eV energy cutoff. The corresponding *k*-point sets are 6 × 6 × 2 for pure and Mn-doped Mg₂Ni unit cell and 4 × 4 × 4 for Mg₃MnNi₂ primitive cell, respectively. The convergence criteria were set at 5.0 × 10^{−6} eV/atom for energy change, 0.01 eV/Å for maximum force, 0.02 GPa for maximum stress and 5.0 × 10^{−4} Å for maximum displacement.

The enthalpy of formation of a compound can be defined as the difference between its total energy and the energies of its constituent elements in their stable states (referred to the elementary substances). The zero-point energy (ZPE) contributions are significant in reactions where hydrogen molecules are adsorbed or desorbed [12]. The reactions investigated in this work do not include hydrogen. Thus, the ZPE contributions are not considered in this study. Therefore, for a lattice containing *x* Mg atoms, *y* Mn

atoms and *z* Ni atoms, the enthalpy of formation is given by:

Δ_f*H* = *E*_{tot}(Mg_{*x*}Mn_{*y*}Ni_{*z*}) − [*xE*(Mg) + *yE*(Mn) + *zE*(Ni)] (1)

where Δ_f*H* and *E*_{tot} refer to the enthalpy of formation and total energy of the compound, respectively. *E*(Mg), *E*(Mn) and *E*(Ni) are the single atomic energies of the hcp-Mg, α-Mn and fcc-Ni in the solid state, respectively. The enthalpy of formation can be used to demonstrate whether and how much a compound structure is favored over its constituent elements in thermodynamics.

3. Results and discussion

3.1. Enthalpy of formation

At first, calculations of both Mg₂Ni and Mg₃MnNi₂ crystals were performed with full optimization of both the lattice parameters and the coordinates of all atoms based on the experimentally confirmed structure. The calculated values are listed in Table 1 and compared with the experimental data. This table shows that the difference between calculated and experimental values is below 1.3% for all results, which indicates that present calculations are in good agreement with the experimental results. As shown in Table 2, the

Table 2
Total energy and enthalpy of formation of calculated models.

	Total energy (eV)		Enthalpy of formation (eV)		
	Unit cell	Primitive cell	Unit cell	Per Mg ₃ MnNi ₂ formula unit	Per atom
Mg ₂ Ni	−19817.2794		−3.2691		−0.1816
Mg ₁₁ Mn _{Mg(6f)} Ni ₆	−19496.4273		−2.7273		−0.1515
Mg ₁₁ Mn _{Mg(6i)} Ni ₆	−19496.4777		−2.7777		−0.1543
Mg ₁₂ Mn _{Ni(3b)} Ni ₅	−19115.3243		−2.1059		−0.1170
Mg ₁₂ Mn _{Ni(3d)} Ni ₅	−19115.3679		−2.1495		−0.1194
Mg ₃ MnNi ₂		−25141.5880		−1.0372	−0.1729
Mg ₉ Mn ₃ Mg(6i) ₆ Ni ₆	−18854.7660			−0.5622	−0.0937

calculated enthalpy of formation of Mg_2Ni unit cell is -3.2691 eV, which can be transferred into -52.57 kJ/mol Mg_2Ni formula unit. This value is close to -51.9 kJ/mol reported in Ref. [19].

In order to study the effects of substitutional doping of Mn in Mg_2Ni phase, a Mn atom is added into Mg_2Ni unit cell to substitute a Mg (or Ni) atom at the positions 6f and 6i (or 3b and 3d), respectively. As shown in Table 2, the chemical formulae of the Mn-doped Mg_2Ni unit cells are expressed as $\text{Mg}_{11}\text{Mn}_{\text{Mg}(6f)}\text{Ni}_6$, $\text{Mg}_{11}\text{Mn}_{\text{Mg}(6i)}\text{Ni}_6$, $\text{Mg}_{12}\text{Mn}_{\text{Ni}(3b)}\text{Ni}_5$ and $\text{Mg}_{12}\text{Mn}_{\text{Ni}(3d)}\text{Ni}_5$, respectively. The enthalpy of formation is fundamental for evaluating the structural stability. The calculated enthalpies of formation per unit cell of the pure and Mn-doped Mg_2Ni unit cell are also tabulated in Table 2. It can be obtained that Mg_2Ni has the most negative enthalpy of formation, indicating that it is the most stable structure in thermodynamics. However, the Mn-substitutions for Mg or Ni atom in Mg_2Ni phase decrease the stability of Mg_2Ni phase because of the less negative enthalpies of formation in comparison with pure Mg_2Ni phase. We have reported that during the mechanical alloying of elemental powders of Mg, Ni and Mn, the first appearing phase was Mg_2Ni and it was difficult for Mn to substitute Ni site in Mg_2Ni lattice structure [13]. The present calculated enthalpy of formation shows that pure Mg_2Ni phase is more favored in thermodynamics than the Mn-doped phases, which is in good agreement with the phenomenon found in Ref. [13]. In addition, the enthalpies of formation of $\text{Mg}_{11}\text{Mn}_{\text{Mg}(6f)}\text{Ni}_6$ and $\text{Mg}_{11}\text{Mn}_{\text{Mg}(6i)}\text{Ni}_6$ are -2.7273 eV and -2.7777 eV, respectively, both of which are more negative than those of $\text{Mg}_{12}\text{Mn}_{\text{Ni}(3b)}\text{Ni}_5$ (-2.1059 eV) and $\text{Mg}_{12}\text{Mn}_{\text{Ni}(3d)}\text{Ni}_5$ (-2.1495 eV). Therefore, the Mn atom prefers to substitute Mg in Mg_2Ni lattice in comparison with Ni. Furthermore, between Mg(6f) and Mg(6i) lattice sites, it is more favorable for Mn atom to replace the Mg(6i) position due to the most negative enthalpy of formation of -2.7777 eV for $\text{Mg}_{11}\text{Mn}_{\text{Mg}(6i)}\text{Ni}_6$ among the four Mn-doped phases. As a result, the calculated enthalpy of formation confirms that the most preferable site of substitution of Mn in Mg_2Ni lattice is Mg(6i) position. This can provide a guide for using the method of elemental substitution to improve the hydrogen storage properties of Mg_2Ni intermetallic compound. Takahashi et al. [11] reported that both the Ni–H and the Ni–Mg atomic interactions were found to affect directly the phase stability of the hydride. As mentioned above, the Mn-substitutions for Mg or Ni atom in Mg_2Ni phase decrease the stability of Mg_2Ni phase, which indicates that the Ni–Mg atomic interactions are weakened (Electronic structure calculation to be introduced in Section 3.2 will also further confirm this.). Therefore, Mn-substitutions for Mg or Ni atom in Mg_2Ni phase are probably favorable for decreasing the stability of the hydride. Yang et al. [3] found that replacement of Ni in Mg_2Ni by Mn lowered the decomposition plateau pressure. Jurczyk et al. [6] obtained an enhanced discharge capacity by substituting Mg with Mn in Mg_2Ni alloy. Kohno and Kanda [4] reported that as a result of substitution of Mg with Mn, absorption of hydrogen occurred at lower temperature, which indicates that substituting Mg with Mn can overcome the poor hydriding/dehydriding performance of Mg_2Ni alloy. As a result, the hydrogen storage properties can be tailored by appropriate designing of Mn-substitution.

In order to study the change of structural stability from the Mn-substitution doped Mg_2Ni phase to Mg_3MnNi_2 phase for explaining the formation process of Mg_3MnNi_2 phase, 3 Mn atoms substitute 3 Mg atoms at Mg(6i) position in the Mg_2Ni unit cell. And then the corresponding chemistry formula $\text{Mg}_9\text{Mn}_{3\text{Mg}(6i)}\text{Ni}_6$ is obtained, namely 3 formula units of Mg_3MnNi_2 , which shows the same composition as that of the new Mg_3MnNi_2 phase (As mentioned above, the most preferable site of substitution of Mn is Mg(6i). Thus the $\text{Mg}_9\text{Mn}_{3\text{Mg}(6i)}\text{Ni}_6$ structure is preferred. For other possible configurations, such as $\text{Mg}_9\text{Mn}_{2\text{Mg}(6i)}\text{Mn}_{\text{Mg}(6f)}\text{Ni}_6$, $\text{Mg}_9\text{Mn}_{\text{Mg}(6i)}\text{Mn}_{2\text{Mg}(6f)}\text{Ni}_6$ and $\text{Mg}_9\text{Mn}_{3\text{Mg}(6f)}\text{Ni}_6$ their structures

have also been calculated and show less negative enthalpies of formation than $\text{Mg}_9\text{Mn}_{3\text{Mg}(6i)}\text{Ni}_6$, which further confirms that the $\text{Mg}_9\text{Mn}_{3\text{Mg}(6i)}\text{Ni}_6$ is more stable. The increase of substitution amount of Mn atom for Mg atom at Mg(6f) position weakens the structural stability. Therefore, the $\text{Mg}_9\text{Mn}_{3\text{Mg}(6i)}\text{Ni}_6$ structure is selected to compare with the new Mg_3MnNi_2 phase). The enthalpies of formation per Mg_3MnNi_2 formula unit for $\text{Mg}_9\text{Mn}_{3\text{Mg}(6i)}\text{Ni}_6$ phase and Mg_3MnNi_2 phase are listed in Table 2. It can be seen that the enthalpy of formation of Mg_3MnNi_2 phase (-1.0372 eV) is far below than that of $\text{Mg}_9\text{Mn}_{3\text{Mg}(6i)}\text{Ni}_6$ phase (-0.5622 eV), which indicates that the Mg_3MnNi_2 phase is more stable than $\text{Mg}_9\text{Mn}_{3\text{Mg}(6i)}\text{Ni}_6$ phase. This is the reason why Mg_3MnNi_2 phase appeared after long time of milling rather than $\text{Mg}_9\text{Mn}_{3\text{Mg}(6i)}\text{Ni}_6$ phase [13]. The enthalpies of formation per atom for all structures in Table 2 show that the stability of phase gradually decreases along the sequence pure Mg_2Ni phase > Mg_3MnNi_2 phase > Mn-substitution doped Mg_2Ni phase, which is consistent with the experimental results (During the mechanical alloying of elemental powders of Mg, Ni and Mn, at first, the Mg_2Ni phase appeared, and then Mg_3MnNi_2 phase. No Mn-substitution doped Mg_2Ni phase was observed) in Ref. [13].

3.2. Electronic structure

Analysis of total and partial density of states (DOS and PDOS) of the pure and doped phase has been performed to study the electronic structure mechanism on the change of structural stability. Fig. 3a exhibits the DOS and PDOS of pure Mg_2Ni phase. It can be seen that the main bonding peaks are located at the energy range between -7.8 eV and Fermi level E_F . The highest peak at -1.4 eV is mainly contributed by the Ni d, the main part, Mg s, Mg p and a few Ni p electrons. The bonding peaks between -6 eV and -4 eV originate from the contribution of the electrons of Mg s, Mg p and Ni s, Ni p orbits. The bonding peaks from -7.8 eV to -6 eV are dominated by Mg s and a few Ni s electrons. This indicates that there is a wide hybridization between Mg and Ni atomic orbits, among which, the strong bonding between Mg s, Mg p and Ni d electrons is dominant and controls the structural stability of Mg_2Ni phase. The DOS of $\text{Mg}_{11}\text{Mn}_{\text{Mg}(6f)}\text{Ni}_6$ and $\text{Mg}_{11}\text{Mn}_{\text{Mg}(6i)}\text{Ni}_6$ are nearly the same (The DOS of $\text{Mg}_{12}\text{Mn}_{\text{Ni}(3b)}\text{Ni}_5$ and $\text{Mg}_{12}\text{Mn}_{\text{Ni}(3d)}\text{Ni}_5$ are also nearly the same.), which is consistent with the little difference of the enthalpies of formation between them as calculated above. Therefore, only the DOS for the preferable Mg(6i) and Ni(3d) position for the substitution of Mn for Mg and Ni, respectively, are chosen to be shown in Fig. 3b and c for comparison. For Mn-doped Mg_2Ni unit cells, the differences of DOS shown in Fig. 3b and c can be seen: (1) compared with the pure Mg_2Ni unit cell, the altitude of the bonding peaks of Mg s, Mg p and Ni d decreases between -4.0 eV and E_F for $\text{Mg}_{11}\text{Mn}_{\text{Mg}(6i)}\text{Ni}_6$ and $\text{Mg}_{12}\text{Mn}_{\text{Ni}(3d)}\text{Ni}_5$; (2) Due to the Mn-substitution, the Mn s, Mn p and Mn d orbits participate in bonding with Ni and Mg atomic orbits in the energy region -4.0 to 0 eV. The first difference indicates that the interaction among Mg s, Mg p and Ni d orbits is weakened, which will destabilize the unit cells. The Mg–Ni atomic interaction is the most dominant, because it supports the structural framework of unit cell. Therefore, though there is a bonding among Mg, Ni and Mn atoms, the decrease of Mg–Ni atomic interaction lowers the stability of Mn-doped phases, which is consistent with the calculated results of enthalpy of formation. Fig. 3f shows the spin-resolved DOS for Mn d states. Red and green curves denote up spin and down spin, respectively. It can be seen that because of spin polarization, the Mn d states are mainly located below and above E_F for the up spin and down spin, respectively. However, the highest bonding peak of Mn d up spin state for $\text{Mg}_{11}\text{Mn}_{\text{Mg}(6i)}\text{Ni}_6$ is pushed to a lower energy (-2.95 eV) than that (-2.65 eV) of $\text{Mg}_{12}\text{Mn}_{\text{Ni}(3d)}\text{Ni}_5$. The hybridization among Mg, Ni and Mn at lower energy region is favorable for the struc-

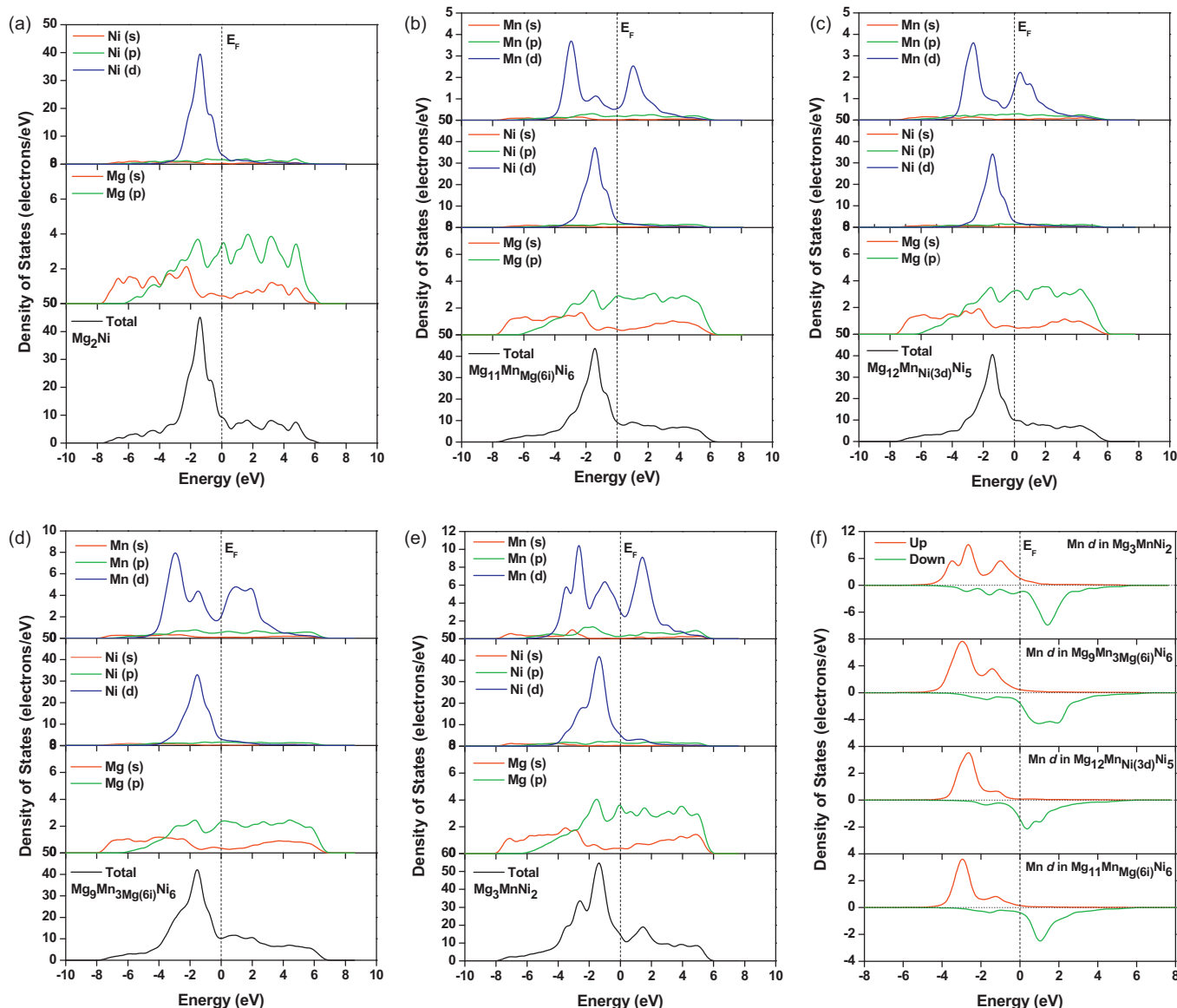


Fig. 3. Total and partial density of states of Mg_2Ni (a), $\text{Mg}_{11}\text{Mn}_{\text{Mg}(6i)}\text{Ni}_6$ (b), $\text{Mg}_{12}\text{Mn}_{\text{Ni}(3d)}\text{Ni}_5$ (c), $\text{Mg}_9\text{Mn}_{3\text{Mg}(6i)}\text{Ni}_6$ (d), Mg_3MnNi_2 (e) and spin-resolved DOS for Mn d states (f). The vertical dashed line represents the Fermi level E_F .

tural stability. As a result, $\text{Mg}_{11}\text{Mn}_{\text{Mg}(6i)}\text{Ni}_6$ unit cell is more stable than $\text{Mg}_{12}\text{Mn}_{\text{Ni}(3d)}\text{Ni}_5$ unit cell, which is in agreement with the calculated results of enthalpy of formation. After increasing the amount of substitution of Mn, the DOS of $\text{Mg}_9\text{Mn}_{3\text{Mg}(6i)}\text{Ni}_6$ unit cell is obtained as shown in Fig. 3d. Compared with Fig. 3a–c, its altitude of the bonding peaks of Mg s, Mg p and Ni d significantly decreases between -4.0 eV and E_F . Furthermore, as shown in Fig. 3f, there are lots of Mn d down spin states above E_F . Therefore, $\text{Mg}_9\text{Mn}_{3\text{Mg}(6i)}\text{Ni}_6$ unit cell is the least stable among the Mn-doped phases. In contrast, the cubic Mg_3MnNi_2 phase that has the same composition with $\text{Mg}_9\text{Mn}_{3\text{Mg}(6i)}\text{Ni}_6$ unit cell is rather stable. As shown in Fig. 3e: (1) its altitude of the bonding peaks of Mg s, Mg p and Ni d is nearly the same with that of pure Mg_2Ni phase; (2) majority of Mn d states are below E_F , which is beneficial for making a strong bonding with Mg and Ni atoms; (3) the main and high bonding peaks of Mg p, Ni d and Mn d electrons are superimposed with each other very well below E_F , which implies a strong interaction. Therefore, Mg_3MnNi_2 phase possesses high stability, which is in agreement with the result obtained in the calculation of enthalpy of formation.

4. Conclusions

The substitutional doping of Mn in Mg_2Ni phase and the electronic structure of Mg_3MnNi_2 phase have been investigated by first principles density functional theory calculations. Based on this study, the following conclusions can be obtained: (1) The calculated lattice parameters and atomic coordinates are in good agreement with the experimental results. The calculation of enthalpy of formation shows that pure Mg_2Ni phase is more favored in thermodynamics than the Mn-doped phases. The possibility of the site of Mn-substitution in Mg_2Ni lattice has been confirmed to be $\text{Mg}(6i) > \text{Mg}(6f) > \text{Ni}(3d) > \text{Ni}(3b)$ positions. The constructed $\text{Mg}_9\text{Mn}_{3\text{Mg}(6i)}\text{Ni}_6$ unit cell is proved to be less stable. In contrast, the cubic Mg_3MnNi_2 phase that has the same composition as that of $\text{Mg}_9\text{Mn}_{3\text{Mg}(6i)}\text{Ni}_6$ structure possesses good stability. The stability of phases gradually decreases along the sequence pure Mg_2Ni phase $>$ Mg_3MnNi_2 phase $>$ Mn-substitution doped Mg_2Ni phase, which is consistent with the experimental results; (2) Analysis of density of states (DOS) indicates that the strong hybridization between Mg s, Mg p and Ni d electrons is dominant in controlling the structural stability of pure and Mn-doped Mg_2Ni phases. The

Mn-substitution for Mg and Ni atoms in Mg_2Ni unit cell weakens the interaction between Mg s, Mg p and Ni d electrons. The Mn d states in Mn-doped phases and Mg_3MnNi_2 phase are mainly located below and above E_F for the up spin and down spin, respectively. The bonding among Ni d and Mg s, Mg p electrons in $\text{Mg}_9\text{Mn}_{3\text{Mg}(6i)}\text{Ni}_6$ phase is significantly decreased. The cubic Mg_3MnNi_2 phase possesses a strong hybridization between Mn and Mg, Ni atomic orbits under simultaneously retaining the strong bonding between Mg s, Mg p and Ni d electrons. The results of analysis of DOS are in agreement with that of calculation of enthalpies of formation.

Acknowledgments

This work is supported by China Scholarship Council (China) and UTBM (France) in the framework of UT-INSA project (2008). The authors would like to thank S. Guessasma from INRA Nantes (France) for providing the CASTEP programme and computational assistance.

References

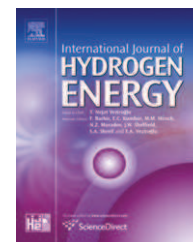
- [1] L. Schlapbach, A. Züttel, *Nature* 414 (2001) 353–358.
- [2] J. Woo, K. Lee, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 819–823.
- [3] H.B. Yang, H.T. Yuan, J.T. Ji, H. Sun, Z.X. Zhou, Y.S. Zhang, *J. Alloys Compd.* 330–332 (2002) 640–644.
- [4] T. Kohno, M. Kanda, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 2384–2388.
- [5] A. Gasiorowski, W. Iwasieczko, D. Skoryna, H. Drulis, M. Jurczyk, *J. Alloys Compd.* 364 (2004) 283–288.
- [6] M. Jurczyk, L. Smardz, A. Szajek, *Mater. Sci. Eng. B* 108 (2004) 67–75.
- [7] G.N. García, J.P. Abriata, J.O. Sofo, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 11746–11754.
- [8] J. Zhang, D.W. Zhou, L.P. He, P. Peng, J.S. Liu, *J. Phys. Chem. Solids* 70 (2009) 32–39.
- [9] W.R. Myers, L.W. Wang, T.J. Richardson, M.D. Rubin, *J. Appl. Phys.* 91 (2002) 4879–4885.
- [10] P.V. Jasen, E.A. Gonzalez, G. Brizuela, O.A. Nagel, G.A. González, A. Juan, *Int. J. Hydrogen Energy* 32 (2007) 4943–4948.
- [11] Y. Takahashi, H. Yukawa, M. Morinaga, *J. Alloys Compd.* 242 (1996) 98–107.
- [12] M.J. van Setten, G.A. de Wijs, G. Brocks, *Phys. Rev. B* 76 (2007) 075125.
- [13] L.W. Huang, O. Elkedim, M. Jarzebski, R. Hamzaoui, M. Jurczyk, *Int. J. Hydrogen Energy* 35 (2010) 6794–6803.
- [14] J. Schefer, P. Fischer, W. Hälgl, F. Stucki, L. Schlapbach, J.J. Didisheim, K. Yvon, A.F. Andresen, *J. Less-Common Met* 74 (1980) 65–73.
- [15] PDF No. 00-057-0388, International Centre for Data Diffraction.
- [16] S.J. Clark, M.D. Segall, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, M.J. Probert, K. Refson, M.C. Payne, *Z. Kristallogr.* 220 (2005) 567–570.
- [17] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* 41 (1990) 7892–7895.
- [18] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865–3868.
- [19] O. Kubaschewski, C.B. Alcock, *Metallurgical Thermochemistry*, in: International Series on Materials Science and Technology, vol.24, 5th Ed., Pergamon Press, Oxford, 1979.

ANNEXE 5

Huang LW, Elkedim O, Nowak M, Jurczyk M, Chassagnon R, Meng DW. Synergistic effects of multiwalled carbon nanotubes and Al on the electrochemical hydrogen storage properties of Mg₂Ni-type alloy prepared by mechanical alloying. International Journal of Hydrogen Energy 2012 ; 37 : 1538-45.

Available online at www.sciencedirect.com

SciVerse ScienceDirect

journal homepage: www.elsevier.com/locate/hydro

Synergistic effects of multiwalled carbon nanotubes and Al on the electrochemical hydrogen storage properties of Mg₂Ni-type alloy prepared by mechanical alloying

L.W. Huang^{a,b,**}, O. Elkedim^{b,*}, M. Nowak^c, M. Jurczyk^c, R. Chassagnon^d, D.W. Meng^{a,***}

^a Faculty of Materials Science and Chemical Engineering, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

^b FEMTO-ST, MN2S, Université de Technologie de Belfort-Montbéliard, Site de Sévenans, 90010 Belfort cedex, France

^c Institute of Materials Science and Engineering, Poznan University of Technology, Skłodowska-Curie 5 Sq., 60-965 Poznan, Poland

^d Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne, UMR 5209 CNRS, Université de Bourgogne 9 Av. A. Savary, BP 47870, F-21078 Dijon, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 3 September 2011

Received in revised form

7 October 2011

Accepted 16 October 2011

Available online 13 November 2011

Keywords:

Mg₂Ni-type alloy

Mechanical alloying

Multiwalled carbon nanotubes

Al substitution

Electrochemical hydrogen storage properties

ABSTRACT

Mg_{2-x}Al_xNi (x = 0, 0.25) electrode alloys with and without multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs) have been prepared by mechanical alloying (MA) under argon atmosphere at room temperature using a planetary high-energy ball mill. The microstructures of synthesized alloys are characterized by XRD, SEM and TEM. XRD analysis results indicate that Al substitution results in the formation of AlNi-type solid solution that can interstitially dissolve hydrogen atoms. In contrast, the addition of MWCNTs hardly affects the XRD patterns. SEM observations show that after co-milling with 5 wt. % MWCNTs, the particle sizes of both Mg₂Ni and Mg_{1.75}Al_{0.25}Ni milled alloys are decreased explicitly. The TEM images reveal that ball milling is a good method to cut long MWCNTs into short ones. These MWCNTs aggregate along the boundaries and surfaces of milled alloy particles and play a role of lubricant to weaken the adhesion of alloy particles. The majority of MWCNTs retain their tubular structure after ball milling except a few MWCNTs whose tubular structure is destroyed. Electrochemical measurements indicate that all milled alloys have excellent activation properties. The Mg_{1.75}Al_{0.25}Ni-MWCNTs composite shows the highest discharge capacity due to the synergistic effects of MWCNTs and Al on the electrochemical hydrogen storage properties of Mg₂Ni-type alloy. However, the improvement on the electrode cycle stability by adding MWCNTs is unsatisfactory.

Copyright © 2011, Hydrogen Energy Publications, LLC. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Mg-based hydrogen storage alloys have attracted great attention as negative electrode materials for nickel-metal hydride (Ni-MH) batteries because of their low cost, light weight, rich mineral resources and high theoretical discharge

capacity [1,2]. For example, theoretical gravimetric storage hydrogen capacity of Mg₂Ni alloy, assuming the formation of Mg₂NiH₄, is 3.6 mass% (equivalent to 999 mAh/g for the discharge capacity), which is approximately 2.7 times as large as that of LaNi₅. However, the practical applications of Mg₂Ni-type alloy for Ni-MH batteries are full of challenges because of

* Corresponding author.

** Corresponding author. Faculty of Materials Science and Chemical Engineering, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China.

*** Corresponding author.

E-mail addresses: liwu.huang@utbm.fr (L.W. Huang), omar.elkedim@utbm.fr (O. Elkedim), dwmeng@cug.edu.cn (D.W. Meng).

0360-3199/\$ – see front matter Copyright © 2011, Hydrogen Energy Publications, LLC. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

doi:10.1016/j.ijhydene.2011.10.045

its sluggish hydriding/dehydriding kinetics [1], low electrochemical discharge capacity relative to the theoretical value at room temperature [3] and poor cycle stability in alkaline solution. Partial elements substitution has been proved to be appropriate for improving electrochemical properties of Mg_2Ni -type alloy [4–6]. In experimental aspect, the substitution of Al for Mg in Mg_2Ni -type alloy has been intensively studied [7–10] and shows an improvement on electrochemical properties of Mg_2Ni -type alloy. In theoretical aspect, the first-principles calculations revealed that partial component substitution of Mg by Al resulted in a destabilization of the hydride of Mg_2Ni (namely Mg_2NiH_4) [11], which also indicates an amelioration on hydrogen storage properties of Mg_2Ni -type alloy due to the Al replacement.

Carbon materials exhibit certain properties that make them in combination with metal hydrides more suitable compared to other potential supports or additives [12]. Generally speaking, all of the carbon allotropes, such as graphite, fullerene, activated carbon, carbon black and carbon nanotubes (CNTs), show positive effects on the hydrogen storage properties of Mg-based systems. It has been reported that the addition of graphite, fullerene or Vulcan carbon black in small amounts (5 wt.%) to nanocrystalline Mg_2Ni could increase the desorption kinetics of Mg_2Ni [13]. Wu et al. [14] have studied the effect of various carbon additives and non-carbon materials on hydrogen capacity and dehydriding/hydriding kinetics of Mg. Interestingly, all the carbon additives exhibited prominent advantage over the noncarbon additives and among the various carbon additives, purified SWCNTs exhibited the most prominent “catalytic” effect on improving hydrogen capacity and absorption/desorption kinetics of Mg. Quite recently, Amirkhiz et al. [15] reported that the coupled additions of SWCNTs and metallic nanoparticles could catalyze the desorption of hydrogen for MgH_2 powders. This research group [16] also studied the hydrogen sorption cycling performance of SWCNTs-Mg hydride nanocomposites and indicated that the nanocomposites displayed much improved kinetic stability relative to MgH_2 . Besides SWCNTs, multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) have also been reported to be excellent additive for improving hydrogen storage properties of Mg-based systems. Pandey et al. [17] investigated the admixing of MWCNTs in Mg_2Ni and Aminorroaya et al. [18] studied the co-milling of MWCNTs and Mg-6 wt% Ni alloy. They indicated that MWCNTs were very effective at promoting the desorption kinetics and increasing the hydrogen capacity of these alloys. Recently, Verón et al. [19] reported that coupled addition of Co and MWCNTs showed synergetic effect on hydrogen sorption properties of MgH_2 . Based on the reported results above, it is desirable to integrate the advantages of both Al substitution and MWCNTs addition to further improve electrochemical hydrogen storage properties of Mg_2Ni -type alloy.

To the best of our knowledge, there are no reports on combining Al substitution with MWCNTs addition to ameliorate electrochemical hydrogen storage properties of Mg_2Ni -type alloy. Therefore, in this work, the influences of Al substitution and MWCNTs addition on microstructures and electrochemical properties of Mg_2Ni -type alloy are investigated. The synergistic functions of MWCNTs and Al are presented and discussed. The obtained new results are expected

to provide a guide for further designing and developing Mg_2Ni -type alloy with better electrochemical hydrogen storage properties.

2. Experimental procedure

In the first step, the purchased (from GoodFellow) elemental powders of Mg (purity 99.8%, particle size $\leq 50 \mu\text{m}$), Ni (purity 99.5%, particle size $\leq 250 \mu\text{m}$) and Al (purity 99.9%, particle size $\leq 60 \mu\text{m}$) were mixed according to the designed composition $\text{Mg}_{2-x}\text{Al}_x\text{Ni}$ ($x = 0, 0.25$). And then the mixtures were poured into the stainless steel vials (volume 50 ml) together with two stainless steel balls (diameter 20 mm). The ball to powder weight ratio is 10:1. The MA was carried out under argon atmosphere at room temperature using a planetary high-energy ball mill (Retsch PM 400) at a speed of 400 rpm. The milling was performed for 20 h. In order to avoid severe cold welding during high-energy milling, the ball milling was stopped every 10 h to crush the bulk materials in vials as well as scrape the powder adhered to the balls and the walls of vials. This also ensured that all elemental powders were fully mixed and the composition was uniform. The milling was interrupted for 15 min after every 30 min of milling for dissipating the heat and reducing the excessive rise of temperature. In the last step, the as-milled powders were mixed with 5.0 wt. % MWCNTs (GRAPHISTRENGTH C100, purity > 90%, supplied by Arkema France. The rest compositions are $\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 7\%$ and $\text{Fe}_2\text{O}_3 \leq 5\%$. Because the added amount of MWCNTs is only 5.0 wt. %, the introduced Al_2O_3 and Fe_2O_3 will be rather few. Moreover, we have not found these two impurity phases by XRD and TEM. Therefore, the MWCNTs are responsible for all the properties in this work) and then these mixtures were further milled for another 2 h at a speed of 200 rpm. For purpose of brevity, in this study, these milled mixtures containing MWCNTs are expressed as Mg_2Ni -MWCNTs and $\text{Mg}_{1.75}\text{Al}_{0.25}\text{Ni}$ -MWCNTs, respectively. All handling of the powders was performed in a glove box filled with argon.

The X-ray diffraction (XRD) patterns of the MA alloys were obtained by the Bruker D8 Advance X-ray diffractometer with $\text{Cu K}\alpha$ radiation ($\lambda = 0.15418 \text{ nm}$) filtered by nickel. The crystallite size and lattice strain were calculated based on the approximation (Eq. (1)) that combines the Wilson formula and Scherrer formula following Williamson-Hall style plot [20].

$$\beta = 2\varepsilon \tan \theta + \frac{0.9\lambda}{d \cos \theta} \quad (1)$$

Where β is the full-width at half maximum intensity of a Bragg reflection excluding instrumental broadening, θ the Bragg angle, λ the wavelength of the X-ray radiation, ε the effective lattice strain and d the average crystallite size. The $\beta \cos \theta$ of each peak was plotted as a function of $\sin \theta$ and a straight line can be obtained by the least squares method with the intercept as $0.9\lambda/d$ and slope as 2ε [21]. From these, the crystallite size d and lattice strain ε can be calculated.

The morphologies and microstructure of the powdered samples were characterized by scanning electron microscopy (SEM, JEOL JSM-5800LV) and transmission electron microscopy (TEM, JEOL JEM-2100 operating at 200 kV accelerating voltage).

Electrochemical charge and discharge properties were investigated using Multi-channel Battery Interface ATLAS 0461. The working electrodes were prepared by compressing (under a pressure of 325 MPa) the milled powder and 10wt% addition of Ni powder to form a small pellet between nickel nets acting as the current collector. The electrochemical properties of electrodes were measured in an H-type shape glass cell, using NiOOH/Ni(OH)₂ as the counter electrode (with much larger capacity than working electrode) and Hg/HgO as the reference electrode in 6 M KOH electrolyte at room temperature. The working electrode was first charged at a current density of 20 mA g⁻¹ until hydrogen liberation and then after 1 h of rest it was discharged at the same current density to a cut-off potential of -0.7 V vs. the reference electrode.

3. Results and discussion

3.1. Microstructures

The XRD patterns of as-milled samples are shown in Fig. 1. From Fig. 1a, it can be seen that after 20 h of milling, the initial elemental powders of Mg and Ni have transformed to Mg₂Ni phase and a small quantity of MgNi₂ phase. As we have reported in Ref. [22], the coexistence of these two phases is due to the fact that during mechanical alloying, since Mg is very soft and easier to adhere to the balls and walls of vials relative to Ni, the real content of Mg is below 67 at%, which is corresponding to the Mg₂Ni + MgNi₂ region in the Mg–Ni system. Therefore, Mg₂Ni and small amount of MgNi₂ phases are simultaneously identified. Because the MgNi₂ phase does not react with hydrogen [23] and only traces of this phase appear, we mainly focus on the hydrogen storage phase Mg₂Ni. The peaks of Mg₂Ni show a broadening and smooth feature, implying the reduction of crystallite size and/or the accumulation of lattice strain. Based on the Eq. (1), the crystallite size and lattice strain of Mg₂Ni are estimated to be 7.5 nm and 0.65%, respectively. The XRD pattern of Mg₂Ni-MWCNTs co-milled powder is shown in Fig. 1b. It can be observed that

there is not significant difference between Fig. 1b and a. Thus we may conclude that the addition of MWCNTs does not affect the diffraction patterns in an appreciable way. Additionally, neither characteristic peaks of MWCNTs nor peaks of new phase formed between MWCNTs and milled alloys are detected. This could be explained as follows: the amount of MWCNTs additive is too low to generate sufficient diffraction intensity and MWCNTs are not expected to get incorporated in Mg₂Ni lattice structure to form solid solution [17,18]. In fact, MWCNTs do exist in the as-milled samples, which will be revealed in the subsequent TEM analysis section. Fig. 1c displays the XRD pattern of milled Mg_{1.75}Al_{0.25}Ni sample. In comparison with Fig. 1a, it can be found that because of the partial substitution of Mg by Al in Mg₂Ni alloy, the XRD pattern of Mg_{1.75}Al_{0.25}Ni alloy shows an apparent difference, namely appearance of several new diffraction peaks. The vertical blue lines in Fig. 1 denote the standard peak positions of AlNi alloy with a space group *Pm-3m* and lattice parameter *a* = 2.881 Å (PDF 65–5171). As the main feature, all the peak positions of (1 0 0), (1 1 0), (1 1 1) etc have shifted to smaller 2θ angles, which is a typical character of formation of solid solution [21]. The peaks of elemental Al are not identified in Fig. 1c, which also indicates that Al has participated in forming solid solution. The lattice constant *a* of AlNi-type structure synthesized in this study is calculated to be 2.948 Å, which is larger than the standard value 2.881 Å (PDF 65–5171) and is in agreement with the value of the same solid solution reported in Ref. [24]. Because the atomic size of Mg is larger than that of Al, the substitution of Al by Mg in AlNi lattice will make the lattice expand, resulting in an increase in lattice constant *a*. The XRD pattern of Mg_{1.75}Al_{0.25}Ni-MWCNTs composite is illustrated Fig. 1d. According to the broadening of diffraction peaks of AlNi-type solid solution, its crystallite size and lattice strain are estimated to be 6.8 nm and 0.85%, respectively. The addition of MWCNTs hardly influences the diffraction patterns of Mg_{1.75}Al_{0.25}Ni alloy, which is similar to the result obtained in Mg₂Ni alloy mentioned in Fig. 1a and b. There also exist MWCNTs in the milled Mg_{1.75}Al_{0.25}Ni-MWCNTs powder and these tubular MWCNTs (unlike the graphite carbon that can be incorporated into Mg₂Ni crystal structure during the milling process [25]) most likely aggregate along the particle boundaries of Mg_{1.75}Al_{0.25}Ni alloy, which will be exhibited in the subsequent TEM analysis section.

SEM images of all milled samples are shown in Fig. 2. It can be observed from Fig. 2a and c that the powder particles are mainly flaky and show cleavage fracture morphology, which is in agreement with that observed in Ref. [8,22,26]. The powders are composed of irregular particles with the size distribution varying from less than 1 μm to several micrometers. The SEM image of Mg_{1.75}Al_{0.25}Ni alloy displayed in Fig. 2c shows that the substitution of Mg by Al does not affect significantly the morphology of powder particles in comparison with Fig. 2a except a slight reduction of average particle sizes. It is worthy to note that after co-milling with 5 wt. % MWCNTs, the particle sizes of both Mg₂Ni and Mg_{1.75}Al_{0.25}Ni milled alloys are decreased explicitly as shown in Fig. 2b and d. Due to the limit of resolution of SEM used in this study, the MWCNTs can not be clearly seen. In fact, based on TEM to be presented in the following section, the added MWCNTs aggregate along the boundaries and surfaces of milled alloy

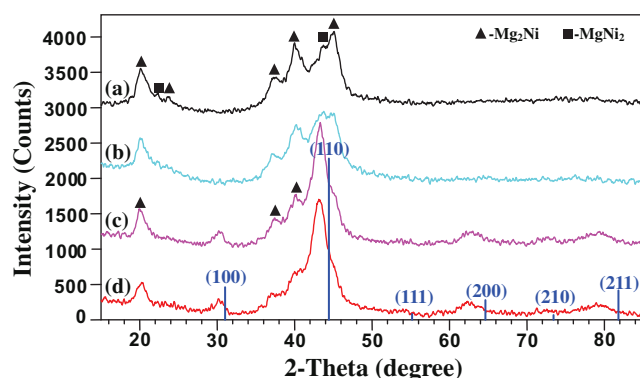


Fig. 1 – XRD patterns of as-milled samples: (a) Mg₂Ni (b) Mg₂Ni-MWCNTs (c) Mg_{1.75}Al_{0.25}Ni and (d) Mg_{1.75}Al_{0.25}Ni-MWCNTs. The vertical blue lines denote the standard peak positions of AlNi alloy. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

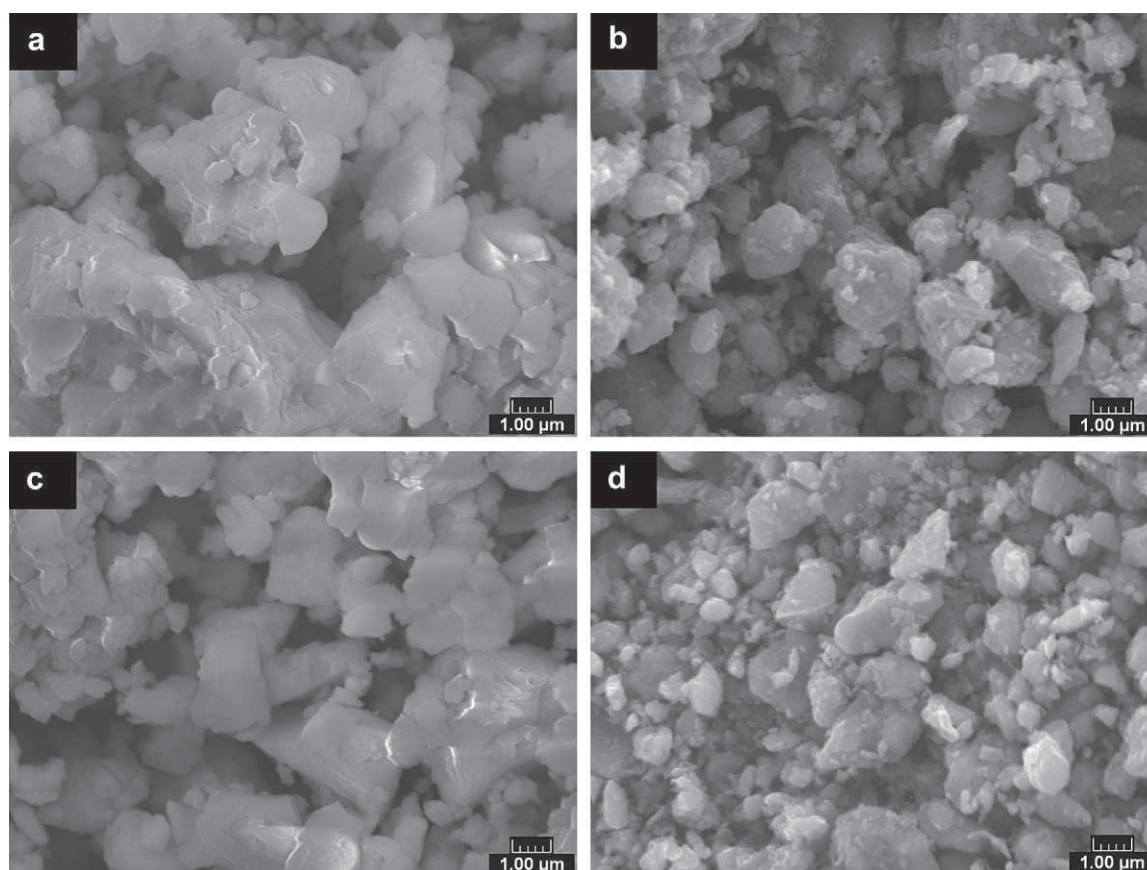


Fig. 2 – SEM micrographs of as-milled samples: (a) Mg_2Ni (b) Mg_2Ni -MWCNTs (c) $\text{Mg}_{1.75}\text{Al}_{0.25}\text{Ni}$ and (d) $\text{Mg}_{1.75}\text{Al}_{0.25}\text{Ni}$ -MWCNTs.

particles and play a role of lubricant to weaken the adhesion of alloy particles, which results in a smaller particle size, less agglomeration and better dispersion [27]. Amirkhiz et al. [15] indicated that the addition of SWCNTs had the effect of deagglomerating the powders during the milling process. Yao et al. [28] also indicated that carbon materials have high catalytic dispersion and activity, and thus they could facilitate the ball milling of ductile metals to obtain finer particles. Therefore, the surface area of particles is significantly increased, which is expected to promote the absorption of hydrogen on the surface of milled alloys and improve their hydrogen storage properties.

The typical microstructure of as-received MWCNTs is shown in Fig. 3. Fig. 3a indicates that the length of MWCNTs is about hundreds of nanometers and even reaches the level of micrometer. In fact, the MWCNTs are too long to fit in a single TEM image, and their length ranges from 0.1 to 10 μm . The typical high resolution TEM (HRTEM) image of an MWCNT in Fig. 3b shows the number of walls and large central hollow. The large central hollow of MWCNTs could provide an easy channel for the transport of hydrogen [17,27,28]. Amirkhiz et al. [15] indicated that SWCNTs could penetrate the thin hydroxide shell on the surface of MgH_2 and act as “hydrogen pumps” to move the atoms to the surface. The similar function is also expected for MWCNTs. Additionally, MWCNTs are characterized by their unique tubular structure built from

rolled-up sheets of graphite. Ruffieux et al. [29] reported that the hydrogen adsorption energy barrier decreased with increasing curvatures of carbon network, and thus the curved carbon surfaces of MWCNTs are more favorable for the adsorption and diffusion of H atoms than graphite. In general, the unique and novel microstructure of MWCNTs is responsible for the positive effects on the transport of hydrogen.

The dark and bright field TEM images of milled Mg_2Ni alloy are illustrated in Fig. 4a and b, respectively. From the dark field TEM image, one can infer that the crystallite sizes of Mg_2Ni alloy (bright dots) range from about 5 to 9 nm. The average crystallite size is close to the calculated value (7.5 nm) based on peaks broadening in XRD analysis section, indicating a good agreement between XRD and TEM characterizations. Fig. 4c shows the corresponding selected area electron diffraction (SAED) pattern. Debye-Scherrer rings of Mg_2Ni appear in the SAED pattern, which indicates a feature of nanocrystalline phase. Additionally, this electron diffraction pattern also exhibits broad halos, confirming the presence of the amorphous phase. Therefore, there coexist nanocrystalline and amorphous phases and the nanocrystallites are embedded in the amorphous matrix, which can be observed directly by the HRTEM image shown in Fig. 4d. Fig. 5 shows a bright field TEM micrograph that illustrates the dispersion of MWCNTs on the $\text{Mg}_{1.75}\text{Al}_{0.25}\text{Ni}$ alloy surfaces. It can be observed that after 20 h of milling, the MWCNTs are cut to be

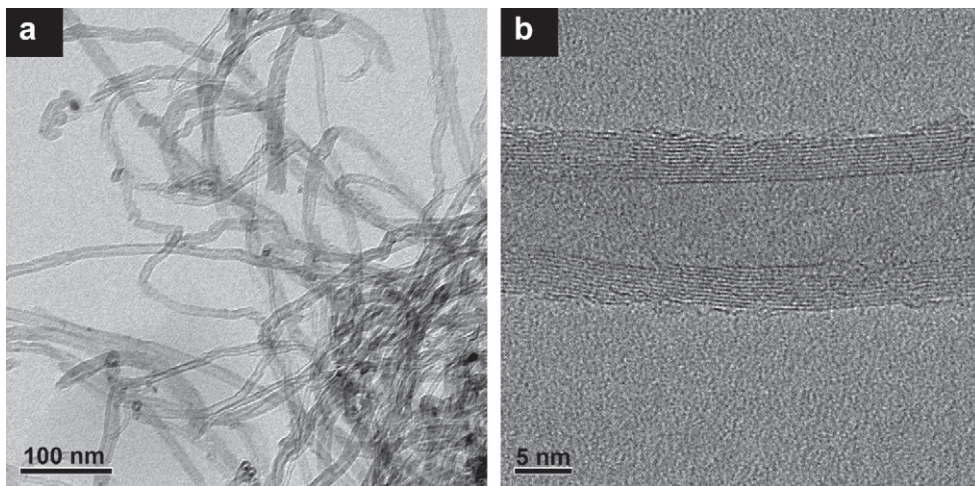


Fig. 3 – TEM micrographs of as-received MWCNTs: (a) bright field TEM image (b) HRTEM image.

shorter than their initial ones due to the collision between balls and MWCNTs. Pierard et al. [30] also reported the same behavior. The shortening of MWCNTs is beneficial for accelerating the passage of hydrogen in their central hollow.

Additionally, a large number of MWCNTs aggregate along the boundaries and surfaces of milled $\text{Mg}_{1.75}\text{Al}_{0.25}\text{Ni}$ alloy particles. Due to this special microstructure, these MWCNTs prevent the as-milled alloys from adhering effectively and

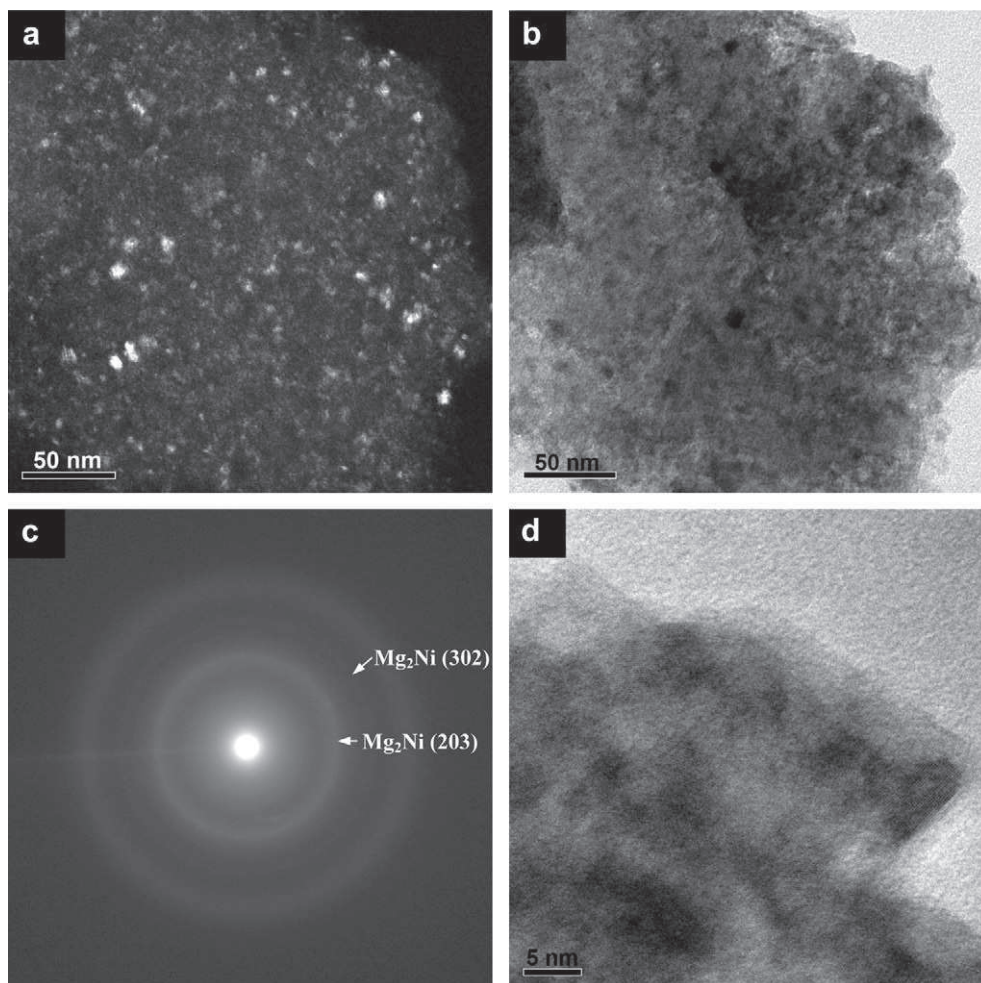


Fig. 4 – TEM micrographs of milled Mg_2Ni alloy: (a) dark field TEM image (b) bright field TEM image (c) corresponding SAED pattern (d) HRTEM image.

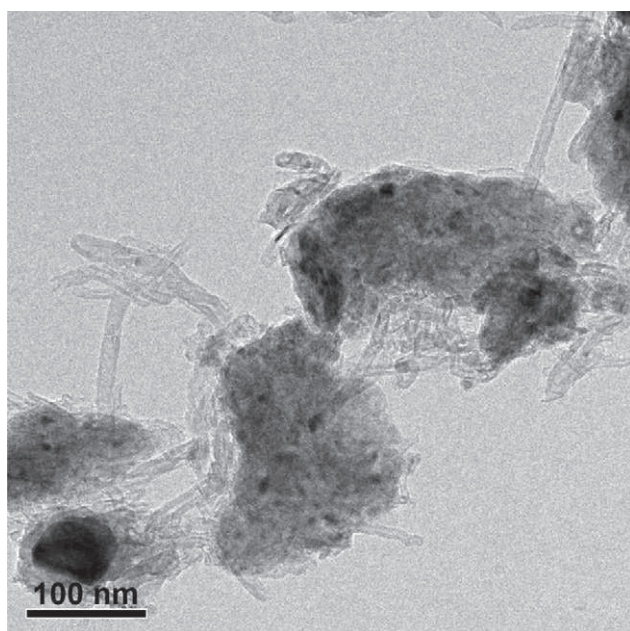


Fig. 5 – Bright field TEM image of milled $\text{Mg}_{1.75}\text{Al}_{0.25}\text{Ni}$ -MWCNTs composite.

stabilize the smaller powder particles. This also explains why the average particle size of milled alloys is reduced due to the addition of MWCNTs in SEM analysis mentioned above. Though the majority of MWCNTs retain their tubular structure after ball milling, there also exist a few MWCNTs whose tubular structure is destroyed. As shown in Fig. 6a, the residual graphite walls are disordered and deformed, which indicates a feature of poor crystallinity. A typical crystal grain of AlNi-type solid solution denoted in Fig. 6a shows a crystallite size of approximate 7 nm. The calculation of crystallite size based on peaks broadening in XRD also gets a similar value (6.8 nm). Fig. 6b shows the HRTEM image of a spherical carbon onion-like particle. This particle possesses a large inner hollow space and is irregularly closed at some sites of

shells (indicated with a black arrow), which is consistent with the results reported in Ref. [31,32]. The research carried out by Yao et al. [28] indicated that at low temperature (150 °C), the CNT additives could improve the hydrogen absorption properties of Mg better than graphite due to the fact that the tubular structure of CNTs could facilitate the moving of hydrogen atoms through the hollow tubes. Therefore, the destruction of tubular structure will damage the channels of hydrogen diffusion and this is undesirable. The typical retained tubular MWCNT is also exhibited in Fig. 6b.

3.2. Electrochemical hydrogen storage properties

Discharge capacity as a function of cycle number for all milled alloys is shown in Fig. 7. As can be seen, all alloys achieve their maximum discharge capacities at first charge/discharge cycle, indicating that these alloys have good activation property. After the Al substitution for Mg in Mg_2Ni , the formed $\text{Mg}_{1.75}\text{Al}_{0.25}\text{Ni}$ alloy shows a higher maximum discharge capacity than Mg_2Ni . It has been reported that the electrochemical capacity of $\text{Mg}_{1.8}\text{Al}_{0.2}\text{Ni}$ alloy is higher than that of Mg_2Ni alloy [7], which also indicates that the addition of Al could improve maximum discharge capacities of alloys. Whereas the $\text{Mg}_{1.8}\text{Al}_{0.2}\text{Ni}$ alloy synthesized by diffusion method in Ref. [7] attains its maximum discharge capacity at the 3rd cycle. Obviously, in comparison with the diffusion method in Ref. [7], mechanical alloying performed in this work can create more fresh surfaces and defects which are favorable for the diffusion of hydrogen and therefore results in a better activation property. The authors in Ref. [7] ascribed the improvement of discharge capacity to the formation of a new phase Mg_3AlNi_2 . However, in this study, no Mg_3AlNi_2 phase is formed. Alternatively, we have synthesized AlNi-type solid solution by substituting Mg with Al in Mg_2Ni alloy. Firstly, the crystalline phase of this solid solution can interstitially dissolve hydrogen atoms and possesses good stability [9]. Additionally, the addition of Al (resulting in the formation of AlNi-type solid solution) could improve the anti-corrosion behavior of the alloys to a certain extent in KOH solution [7]. As a result, $\text{Mg}_{1.75}\text{Al}_{0.25}\text{Ni}$ alloy shows a higher maximum discharge capacity than Mg_2Ni alloy.

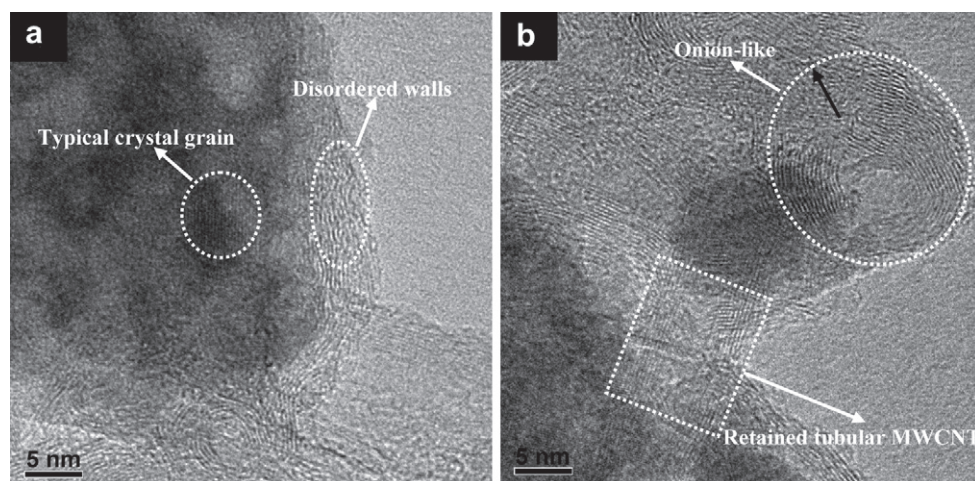


Fig. 6 – HRTEM image of milled $\text{Mg}_{1.75}\text{Al}_{0.25}\text{Ni}$ -MWCNTs composite.

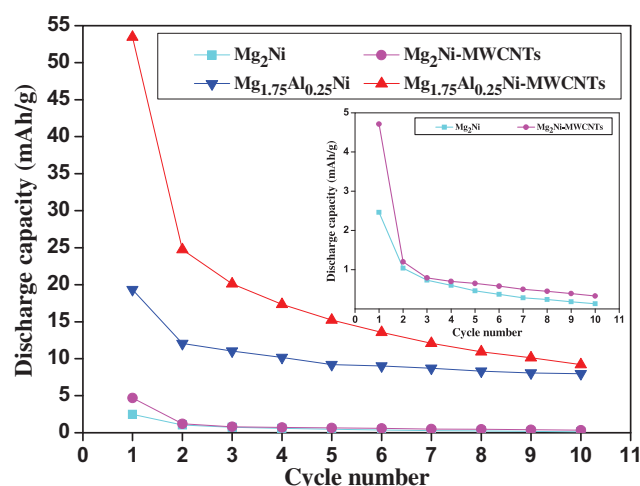


Fig. 7 – Discharge capacity as a function of cycle number for all milled samples. The inset shows the enlarged curves for Mg₂Ni and Mg₂Ni-MWCNTs.

After the addition of 5 wt.% MWCNTs, both Mg₂Ni-MWCNTs and Mg_{1.75}Al_{0.25}Ni-MWCNTs composites show enhanced maximum discharge capacities in comparison with those of Mg₂Ni and Mg_{1.75}Al_{0.25}Ni milled alloys, respectively. This phenomenon could be explained as follows: (1) As observed in SEM, due to the lubricant function of MWCNTs, the alloy particles show smaller particle sizes, less agglomeration and better dispersion. Smaller particles could shorten the diffusion distance of hydrogen and therefore facilitate access of hydrogen to inner parts of alloy particles. Additionally, the surface area of alloy particles is also enlarged significantly, which is favorable for alloy particles to absorb hydrogen. (2) It is shown in TEM and HRTEM images that majority of MWCNTs retain their tubular structure during ball milling and surround the alloy particles. Even after 11 cycles, as illustrated in Fig. 8, the MWCNTs still preserve their tubular structure, which indicates their stability. These MWCNTs with specific tubular structure provide good channels for easy passage of hydrogen. Based on these two reasons, we may get a conclusion that the addition of 5 wt.% MWCNTs could enhance the electrochemical hydrogen storage capacity of milled alloys. It is worthy to note that though the Mg₂Ni-MWCNTs sample exhibits a higher maximum discharge capacity than Mg₂Ni alloy, this discharge capacity is still below that of Mg_{1.75}Al_{0.25}Ni alloy. Therefore, adding MWCNTs individually is less effective than adding Al for improving discharge capacity, which is because of the fact that the addition of Al changes the phase composition of milled alloy and leads to the formation of AlNi-type solid solution that can also incorporate hydrogen atoms. When Al and MWCNTs are added simultaneously, the highest discharge capacity is obtained for Mg_{1.75}Al_{0.25}Ni-MWCNTs composite, which implies that MWCNTs and Al have synergistic effects on electrochemical hydrogen storage capacity of milled alloys. All milled alloys show the tendency of capacity degradation, which is because of their oxidation in alkaline solution. The improvement on the electrode cycle stability by adding MWCNTs is unsatisfactory, which is similar to the results reported in

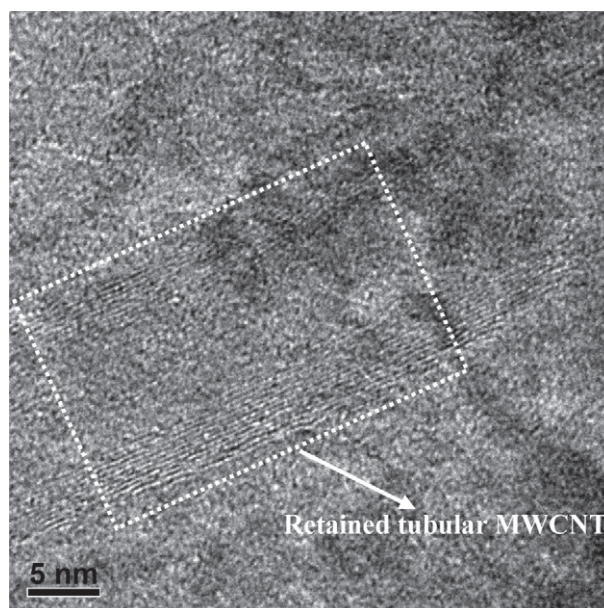


Fig. 8 – HRTEM image of electrode powder of Mg_{1.75}Al_{0.25}Ni-MWCNTs composite after 11 charge/discharge cycles.

Ref. [33]. The reason is probably like this: On the one hand, the alloy particles refining increases the discharge capacity. On the other hand, this refining weakens the anti-corrosion capability of milled alloys due to the exposure of more surfaces of alloy particles to the KOH solution. Besides, we have found a few MWCNTs at the bottom of the H-type shape glass cell during charge/discharge cycles in our experiment, indicating that some MWCNTs have flaked away from the working electrode. As a result, the electrode cycle stability has not been improved satisfactorily.

4. Conclusions

Mg_{2-x}Al_xNi ($x = 0, 0.25$) electrode alloys with and without MWCNTs have been prepared by mechanical alloying under argon atmosphere at room temperature using a planetary high-energy ball mill. Based on this study, the following conclusions can be obtained: (1) Al substitution for Mg in Mg₂Ni-type alloys results in the formation of AlNi-type solid solution that can interstitially dissolve hydrogen atoms. In contrast, the addition of MWCNTs hardly affects the phase compositions. (2) After co-milling with 5 wt. % MWCNTs, the particle sizes of both Mg₂Ni and Mg_{1.75}Al_{0.25}Ni milled alloys are decreased explicitly. The long MWCNTs were cut into short ones during ball milling. These MWCNTs aggregate along the boundaries and surfaces of milled alloy particles and play a role of lubricant to weaken the adhesion of alloy particles. As a result, the milled alloy particles show smaller particle sizes, less agglomeration and better dispersion. The majority of MWCNTs retain their tubular structure after ball milling except a few MWCNTs whose tubular structure is destroyed. (3) All milled alloys exhibit excellent activation properties. The Mg_{1.75}Al_{0.25}Ni-MWCNTs composite shows the highest

discharge capacity due to the synergistic effects of MWCNTs and Al on the electrochemical hydrogen storage properties of Mg₂Ni-type alloy. However, the improvement on the electrode cycle stability by adding MWCNTs is unsatisfactory.

Acknowledgments

This work is supported by China Scholarship Council (China) and UTBM (France) in the framework of UT-INSa project. The authors would like to thank Dr. O. Rapaud (LERMPS, UTBM, France) and V. Moutarlier (Institut UTINAM, UMR 6213, France) for their technical assistance concerning SEM and XRD experiments, respectively. We also gratefully acknowledge Mr Serge Nicolas in society of ARKEMA France for providing the MWCNTs for this research.

REFERENCES

- [1] Zhang Y, Ren H, Li B, Guo S, Pang Z, Wang X. Electrochemical hydrogen storage characteristics of nanocrystalline and amorphous Mg₂₀Ni_{10-x}Co_x (x = 0–4) alloys prepared by melt spinning. *Int J Hydrogen Energy* 2009;34:8144–51.
- [2] Hsu F, Lin C, Lee S, Lin C, Bor H. Effect of Mg₃MnNi₂ on the electrochemical characteristics of Mg₂Ni electrode alloy. *J Power Sources* 2010;195:374–9.
- [3] Anik M, Gasan H, Topcu S, Akay I, Aydinbeyli N. Electrochemical hydrogen storage characteristics of Mg_{1.5}Al_{0.5-x}Zr_xNi (x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5) alloys synthesized by mechanical alloying. *Int J Hydrogen Energy* 2009;34:2692–700.
- [4] Zhang Y, Han X, Li B, Ren H, Dong X, Wang X. Electrochemical characteristics of Mg_{2-x}Zr_xNi (x = 0–0.6) electrode alloys prepared by mechanical alloying. *J Alloys Compd* 2008;450:208–14.
- [5] Jurczyk M, Smardz L, Okonska I, Jankowska E, Nowak M, Smardz K. Nanoscale Mg-based materials for hydrogen storage. *Int J Hydrogen Energy* 2008;33:374–80.
- [6] Wang M, Zhang L, Zhang Y, Sun L, Tan Z, Xu F, et al. Effects of partial substitution by Fe and Co for Ni in the Mg_{1.75}Al_{0.25}Ni electrode alloy on their electrochemical performances. *Int J Hydrogen Energy* 2006;31:775–9.
- [7] Yuan HT, Wang LB, Cao R, Wang YJ, Zhang YS, Yan DY, et al. Electrochemical characteristics of Mg_{2-x}Al_xNi (0 ≤ x ≤ 0.5) alloys. *J Alloys Compd* 2000;309:208–11.
- [8] Gasiorowski A, Iwasieczko W, Skoryna D, Drulis H, Jurczyk M. Hydriding properties of nanocrystalline Mg_{2-x}M_xNi alloys synthesized by mechanical alloying (M = Mn, Al). *J Alloys Compd* 2004;364:283–8.
- [9] Orimo S, Ikeda K, Fujii H. B2-phase formation and hydriding properties of (Mg_{1-x}Al_x)Ni (x = 0 similar to 0.5). *J Alloys Compd* 1998;266:L1–3.
- [10] Wang LB, Wang JB, Yuan HT, Wang YJ, Li QD. An electrochemical investigation of Mg_{1-x}Al_xNi (0 ≤ x ≤ 0.6) hydrogen storage alloys. *J Alloys Compd* 2004;385:304–8.
- [11] Zhang J, Huang YN, Peng P, Mao C, Shao YM, Zhou DW. First-principles study on the dehydrogenation properties and mechanism of Al-doped Mg₂NiH₄. *Int J Hydrogen Energy* 2011;36:5375–82.
- [12] Adelhelm P, de Jongh PE. The impact of carbon materials on the hydrogen storage properties of light metal hydrides. *J Mater Chem* 2011;21:2417–27.
- [13] Bouaricha S, Dodelet JP, Guay D, Huot J, Boily S, Schulz R. Effect of carbon-containing compounds on the hydriding behavior of nanocrystalline Mg₂Ni. *J Alloys Compd* 2000;307:226–33.
- [14] Wu CZ, Wang P, Yao X, Liu C, Chen DM, Lu GQ, et al. Effect of carbon/noncarbon addition on hydrogen storage behaviors of magnesium hydride. *J Alloys Compd* 2006;414:259–64.
- [15] Amirkhiz BS, Danaie M, Mitlin D. The influence of SWCNT-metallic nanoparticle mixtures on the desorption properties of milled MgH₂ powders. *Nanotechnology* 2009;20:204016.
- [16] Amirkhiz BS, Danaie M, Barnes M, Simard B, Mitlin D. Hydrogen sorption cycling kinetic stability and microstructure of single-walled carbon nanotube (SWCNT) magnesium hydride (MgH₂) nanocomposites. *J Phys Chem C* 2010;114:3265–75.
- [17] Pandey SK, Singh RK, Srivastava ON. Investigations on hydrogenation behaviour of CNT admixed Mg₂Ni. *Int J Hydrogen Energy* 2009;34:9379–84.
- [18] Aminorroaya S, Liu HK, Cho Y, Arne Dahle. Microstructure and activation characteristics of Mg–Ni alloy modified by multi-walled carbon nanotubes. *Int J Hydrogen Energy* 2010;35:4144–53.
- [19] Verón MG, Troiani H, Gennari FC. Synergetic effect of Co and carbon nanotubes on MgH₂ sorption properties. *Carbon* 2011;49:2413–23.
- [20] Williamson GK, Hall WH. X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram. *Acta Metall* 1953;1:22–31.
- [21] Suryanarayana C. Mechanical alloying and milling. *Progr Mater Sci* 2001;46:1–184.
- [22] Huang LW, Elkedim O, Jarzebski M, Hamzaoui R, Jurczyk M. Structural characterization and electrochemical hydrogen storage properties of Mg₂Ni_{1-x}Mn_x (x = 0, 0.125, 0.25, 0.375) alloys prepared by mechanical alloying. *Int J Hydrogen Energy* 2010;35:6794–803.
- [23] Terzieva M, Khrussanova M, Peshev P. Hydriding and dehydriding characteristics of Mg–LaNi₅ composite materials prepared by mechanical alloying. *J Alloys Compd* 1998;267:235–9.
- [24] Parente A, Nale A, Catti M, Kopnin E, Caracino P. Hydrogenation properties of Mg₂AlNi₂ and mechanical alloying in the Mg–Al–Ni system. *J Alloys Compd* 2009;477:420–4.
- [25] Wang H, Ouyang LZ, Zeng MQ, Zhu M. Direct synthesis of MgCNi₃ by mechanical alloying. *Scr Mater* 2004;50:1471–4.
- [26] Ebrahimi-Purkani A, Kashani-Bozorg SF. Nanocrystalline Mg₂Ni-based powders produced by high-energy ball milling and subsequent annealing. *J Alloys Compd* 2008;456:211–5.
- [27] Ranjbar A, Ismail M, Guo ZP, Yu XB, Liu HK. Effects of CNTs on the hydrogen storage properties of MgH₂ and MgH₂-BCC composite. *Int J Hydrogen Energy* 2010;35:7821–6.
- [28] Yao XD, Wu CZ, Du AJ, Lu GQ, Cheng HM, Smith SC, et al. Mg-based nanocomposites with high capacity and fast kinetics for hydrogen storage. *J Phys Chem B* 2006;110:1697–703.
- [29] Ruffieux P, Gröning O, Biemann M, Gröning P. Hydrogen chemisorption on sp²-bonded carbon: influence of the local curvature and local electronic effects. *Appl Phys A-Mater Sci Process* 2004;78:975–80.
- [30] Pierard N, Fonseca A, Konya Z, Willems I, Van Tendeloo G, Nagy JB. Production of short carbon nanotubes with open tips by ball milling. *Chem Phys Lett* 2001;335:1–8.
- [31] Li YB, Wei BQ, Liang J, Yu Q, Wu DH. Transformation of carbon nanotubes to nanoparticles by ball milling process. *Carbon* 1999;37:493–7.
- [32] Ugarte D. Onion-like graphitic particles. *Carbon* 1995;33:989–93.
- [33] Gao XP, Wang FX, Liu Y, Pan GL, Li S, Qu JQ, et al. Electrochemical hydrogen discharge properties of MgNi-carbon nanotube composites. *J Electrochem Soc* 2002;149:A1616–9.

RESUMÉ :

L'utilisation des combustibles fossiles (énergies non renouvelables) est responsable de l'augmentation de la concentration en gaz à effet de serre dans l'atmosphère. Parmi les solutions de remplacement envisagées, l'hydrogène apparaît comme le vecteur énergétique le plus séduisant. Son stockage dans des intermétalliques permet d'obtenir des capacités massiques et volumiques (e.g. 140 g/L) supérieures à celles obtenues en voie liquide ou sous pression (respectivement 71 et 40 g/L). Dans les accumulateurs Nickel-Métal Hydrure (Ni-MH), l'électrode négative est constituée d'un composé intermétallique qui absorbe l'hydrogène de façon réversible dans des conditions normales de pression et de température.

Ce travail de thèse vise d'une part, à synthétiser les alliages $\text{Mg}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x$ ($x=0, 0.125, 0.25, 0.375$) et les alliages $\text{Mg}_{2-x}\text{Al}_x\text{Ni}$ ($x=0, 0.25$) avec ou sans nanotubes de carbone (MWCNTs) par mécanosynthèse et d'autre part, d'étudier les effets des substitutions/additions sur la composition et la microstructure des alliages Mg_2Ni afin d'améliorer leurs propriétés de stockage d'hydrogène.

Les résultats obtenus montrent que les capacités de décharge des alliages $\text{Mg}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x$ ($x=0, 0.125, 0.25, 0.375$) augmentent avec le temps de broyage. Pour l'alliage $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.625}\text{Mn}_{0.375}$ broyé durant 48 h, nous avons mis en évidence la formation d'une nouvelle phase Mg_3MnNi_2 qui est relativement stable. Par conséquent, Mg_3MnNi_2 est capable d'améliorer de manière significative la stabilité des cycles tout en maintenant une capacité de décharge relativement élevée.

Les résultats obtenus par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant le programme CASTEP montrent d'une part, que les paramètres de maille et les coordinations atomiques sont en parfait accord avec les résultats expérimentaux. D'autre part, que la stabilité des phases décroît graduellement selon l'ordre suivant : Mg_2Ni sans aucune substitution $> \text{Mg}_3\text{MnNi}_2 > \text{Mg}_2\text{Ni}$ avec substitution par Mn.

L'addition de nanotubes de carbone et de Al ont des effets synergétiques sur la capacité de stockage d'hydrogène électrochimique dans le cas des alliages $\text{Mg}_{2-x}\text{Al}_x\text{Ni}$ ($x=0, 0.25$) + 5 wt.% MWCNTs.

MOTS CLÉS : *Intermétalliques de type Mg_2Ni ; Stockage d'hydrogène électrochimique; Mécanosynthèse; Substitution partielle; DFT; MWCNTs*

ABSTRACT:

The use of fossil fuels (non-renewable energy) is responsible for increasing the concentration of greenhouse gases in the atmosphere. Among the considered alternatives, hydrogen is seen as the most attractive energy vector. The storage in intermetallics makes it possible to obtain mass and volume capacities (e.g. 140 g/L) higher than those obtained by liquid form or under pressure (respectively 71 and 40 g/L). The negative electrode of Nickel-Metal Hydride (NiMH) batteries, is constituted by an intermetallic compound which is able to reversibly absorb hydrogen under normal conditions.

In this work, on the one hand, $\text{Mg}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x$ ($x=0, 0.125, 0.25, 0.375$) and $\text{Mg}_{2-x}\text{Al}_x\text{Ni}$ ($x=0, 0.25$) electrode alloys with and without multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs) have been prepared by Mechanical Alloying. On the other hand, influence of the partial elements substitution on the microstructure and electrochemical hydrogen storage properties of Mg_2Ni -type alloy has been studied.

The results show that the discharge capacities of $\text{Mg}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x$ ($x=0, 0.125, 0.25, 0.375$) alloys increase with the prolongation of milling time. The new phase Mg_3MnNi_2 is formed only when $x=0.375$ after 48 h of milling. Mg_3MnNi_2 phase is relatively stable during charge/discharge cycles and therefore can significantly enhance the cycle stability under simultaneously maintaining a high discharge capacity.

Based on the calculated results of first principles, the lattice parameters and atomic coordinates are in good agreement with the experimental results and the stability of phases gradually decreases along the sequence pure Mg_2Ni phase $> \text{Mg}_3\text{MnNi}_2$ phase $> \text{Mn}$ -substitution doped Mg_2Ni phase.

When Al and MWCNTs are added simultaneously, the highest discharge capacity is obtained for $\text{Mg}_{1.75}\text{Al}_{0.25}\text{Ni}$ -MWCNTs composite, which implies that MWCNTs and Al have synergistic effects on electrochemical hydrogen storage capacity of milled alloys.

KEY WORDS : *Mg_2Ni -type intermetallics; Electrochemical hydrogen storage; Mechanical alloying; Partial elements substitution; DFT; MWCNTs*

